

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-078217**

(43)Date of publication of application : **23.03.1999**

---

(51)Int.CI. **B41M 5/00**  
**D21H 27/00**

---

(21)Application number : **09-248464**

(71)Applicant : **KONICA CORP**

(22)Date of filing : **12.09.1997**

(72)Inventor : **KASAHARA KENZO**

---

### (54) INK JET RECORDING PAPER

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide ink jet recording paper of high image quality high in ink absorbability and glossiness, capable of obtaining a sharp image, generating no undulation in a printing part and capable of being produced in low cost.

**SOLUTION:** Ink jet recording paper is obtained by providing a void layer having a dry film thickness of 5-20  $\mu\text{m}$  and containing fine particles with an average particle size of 100 nm or less, a hydrophilic binder and a cationic polymer mordant on a water absorbable support with a thickness of 160  $\mu\text{m}$  or more as an ink absorbing layer and the wt. ratio of the cationic mordant is 0.5 times or more that of the hydrophilic binder. This void layer pref. contains polyvinyl alcohol.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **18.09.2001**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The ink-jet record form with which thickness has the opening layer to which dryness thickness is 5-20 micrometers, and a mean particle diameter contains a particle 100nm or less, a hydrophilic binder, and a cation nature polymer mordant on an absorptivity base material 160 micrometers or more as an ink absorption layer, and this cation nature mordant is characterized by being 0.5 or more times in a weight ratio to a hydrophilic binder.

[Claim 2] The ink-jet record form of the claim 1 characterized by being the secondary floc of the primary particle to which the aforementioned particle has a mean particle diameter 30nm or less.

[Claim 3] The ink-jet record form according to claim 2 characterized by the aforementioned particle being the silica compounded by the gaseous-phase method.

[Claim 4] An ink-jet record form given in any 1 term of the claims 1-3 characterized by the aforementioned opening layer containing polyvinyl alcohol.

[Claim 5] The ink-jet record form according to claim 4 characterized by the amounts of the aforementioned particle to the aforementioned polyvinyl alcohol being 3-8 in a weight ratio.

[Claim 6] The ink-jet record form according to claim 4 or 5 characterized by the dura mater of the aforementioned opening layer being carried out by the hardening agent.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the ink-jet record form with which it can manufacture especially by the low cost, and the feeling of a photograph is obtained by high definition about the ink-jet record form which records using water color ink.

[0002]

[Description of the Prior Art] although ink-jet record makes the minute drop of ink fly by various working principles, and is made to adhere to record sheets, such as paper, and a picture, a character, etc. are recorded, high speed, low noise, and multiple-color-izing are comparatively easy -- etc. -- it has the advantage About the blinding of the nozzle which had become a problem from the former by this method, and the maintenance, from both sides of ink and equipment, improvement progresses and it has spread through various fields, such as various printers, facsimile, and a computer terminal, quickly now.

[0003] The detail is indicated by the trend (the volume for Koichi Nakamura, March 31, Heisei 7, the Japan science-information incorporated company issue) of for example, ink-jet record technology.

[0004] The concentration of a printing dot is high, as a record form used by this ink-jet recording method, when a printing dot laps [ absorption of that a color tone is brightly skillful and ink ] early, the diffusion to the longitudinal direction of ink flowing out or not spreading and a printing dot is not larger than required, and generally it is required that the circumference should be smooth and should not fade etc.

[0005] As an ink-jet record form, various record forms are used from the former. For example, a regular paper, various kinds of coated papers (an art paper, coat paper, cast coated paper, etc.) which painted the layer which consists of a hydrophilic binder and an inorganic pigment on a paper base material, and the record form which painted the ink absorptivity layer as a record layer on various kinds of base materials which covered such papers, various kinds of transparent or opaque plastic film base materials, or both sides of paper with the plastics resin further are used.

[0006] As the above-mentioned ink absorptivity layer, it is roughly divided into a so-called swelling [ which is constituted by the subject in a hydrophilic binder ] type ink absorptivity layer, and the opening type ink absorption layer which has an opening layer in a record layer.

[0007] Although the advantage of a swollen type ink absorptivity layer is in the point that very high glossiness and the high highest concentration are obtained after an ink solvent (water and high boiling point organic solvent) evaporates completely. Since it is late compared with the opening type record form which ink rate of absorption mentions later on the other hand, and there is a problem to which beading etc. is caused in a high ink field and the quality of image by generating of ZARATSUKI tends to fall and evaporation of an ink solvent, especially a high boiling point organic solvent is very slower still. There is a problem accompanying being left on the damp or wet condition which the high boiling point organic solvent remained and the hydrophilic binder swelled in the hydrophilic binder for a while after printing for a long period of time.

[0008] Specifically, it is in the situation that a printing front face cannot be strongly ground for several days by the case for several after [ printing ] hours, or paper etc. cannot be piled up.

[0009] On the other hand, since it has an opening in a record layer, an opening type ink absorptivity layer shows high ink absorptivity. For this reason, in a high concentration region, there is little degradation of quality of image that it compares with a swollen type and beading of the picture in a high ink field cannot happen easily.

[0010] Moreover, if an opening type ink absorptivity layer has void volumes of enough to the amount of ink, though the organic solvent remains in opening structure, a front face at least will be in a dry state seemingly immediately after printing, a front face is touched or it becomes once possible to pile up prints etc.

[0011] As this kind of ink absorptivity layer. A particle with a particle size small moreover (especially 200nm or less is desirable) is preferably used from the point that \*\* and a layer with comparatively high transparency are formed, with a low refractive index (about 1.6 or less refractive index is especially desirable), and it is especially used preferably from the silica particle which fulfills these conditions especially forming an opening efficiently, moreover comparatively high glossiness being acquired, and the picture of the high highest concentration being acquired etc.

[0012] As the conventional technology which uses a non-subtlety particle with such a small particle size for an ink-jet record form For example, JP,57-14091,A, 60-219083, 60-219084, JP,2-274857,A and 4-93284 -- said -- 5-51470 and 7-179029 -- The colloidal silica indicated by each official report, such as 7-137431, 8-25800, 8-67064, and 8-118790 JP,3-56552,B,

JP,63-170074,A, JP,2-113986,A, 2-187383, 7-276789, 8-34160, The particle silica compounded by the gaseous-phase method indicated by each official report of 8-132728 and 8-174992, For example, JP,3-24906,B, 3-24907, 6-98844, 7-2430, said 121609 numbers, JP,60-245588,A, JP,2-43083,A, 2-198889, 2-263683, The porosity alumina indicated by 8-112964, 8-197832, 8-258397, etc. or its hydrate, For example, JP,57-120486,A, 57-129778, 58-55283, The particle calcium carbonate indicated by 61-20792, 63-57277, JP,4-250091,A, 3-251487, 4-250091, 4-260092, 7-40648, etc. is mentioned.

[0013] The record form which has an above-mentioned opening type ink absorption layer on a base material is excellent in the point that high glossiness, high voidage, and the high highest concentration are obtained especially, and when the base material of moreover comparatively high smoothness is used, a record form with a high glossy surface is obtained.

[0014] Especially, surface glossiness uses the silica particle and water soluble resin of 10nm or less of primary [ an average of ] particle diameters for aforementioned JP,8-174992,A on 70% or more of opaque base material, and the ink-jet record form which obtains high glossiness is indicated.

[0015] By the way, many attempts which are going to bring the quality of image obtained by color ink-jet record close to a photograph are performed in recent years.

[0016] It is that one one-piece dot prevents from discriminating the greatest point of the improvement in quality of image about a dot in it with the naked eye, and forming ink into a small drop for the reason, or in order to make reflection density of a dot low especially in the highlight section and to make discernment of a dot difficult, it becomes the point to use the ink of low color concentration together etc.

[0017] For this reason, the amount of the ink struck is increasing and the fall of the quality of image and drying property by the absorption capacity of ink running short and overflowing has come to be seen. however -- therefore, when the opening type ink absorptivity layer was thickened, that it is easy to generate a crack from the property of the coat, it became, or application speed was fallen from dryness capacity, and the technical problem of a manufacturing cost increasing occurred

[0018] Since ink will permeate into a base material if a regular paper, paper of fine quality, coat paper, cast coated paper, etc. are used as a record form, Although there were some which are satisfied as an absorption capacity of ink, the wave resulting from absorption and dryness of ink occurred into the printing portion, and there was a fault of a quality of printed character having deteriorated greatly, or gloss having fallen, or being hard to acquire a clear picture it being hard to come by osmosis in the base material of a color out of the highest concentration.

[0019] this invention relates to the ink-jet record form with which it can manufacture especially by the low cost, and the feeling of a photograph is obtained by high definition about the ink-jet record form which records using water color ink.

[0020]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is made in view of the above-mentioned actual condition, in the record form which has an opening layer as a record layer on a base material, high ink absorptivity and an glossy and clear picture are acquired, there is no generating of a wave in the printing section, and it is in offering a high-definition record form that it can manufacture by the low cost.

[0021]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose of this invention was attained by the following composition.

[0022] (1) The ink-jet record form with which thickness has the opening layer to which dryness thickness is 5-20 micrometers, and a mean particle diameter contains a particle 100nm or less, a hydrophilic binder, and a cation nature polymer mordant on an absorptivity base material 160 micrometers or more as an ink absorption layer, and this cation nature mordant is characterized by being 0.5 or more times in a weight ratio to a hydrophilic binder.

[0023] (2) An ink-jet record form given in (1) characterized by being the secondary floc of the primary particle to which the aforementioned particle has a mean particle diameter 30nm or less.

[0024] (3) An ink-jet record form given in (2) characterized by the aforementioned particle being the silica compounded by the gaseous-phase method.

[0025] (4) An ink-jet record form given in (1) - (3) characterized by the aforementioned opening layer containing polyvinyl alcohol.

[0026] (5) An ink-jet record form given in (4) characterized by the amounts of the aforementioned particle to the aforementioned polyvinyl alcohol being 3-8 in a weight ratio.

[0027] (6) (4) characterized by the dura mater of the aforementioned opening layer being carried out by the hardening agent, or an ink-jet record form given in (5).

[0028] this invention is explained in detail below.

[0029] By this invention, if it is the object which has desired absorptivity as an absorptivity base material of an ink-jet record form, anything can be used.

[0030] For example, although a sheet, a board, etc. which consist of common paper, a synthetic paper, cloth, wood, etc. can be mentioned, since it excels in own absorptivity of a base material and excels also in cost, especially paper is the most desirable. A paper base material is explained below.

[0031] As a paper base material, what used wood pulp, such as used paper pulp, such as mechanical pulps, such as chemical pulp, such as LBKP and NBKP, GP, corrosion gage point, RMP and TMP, CTMP, and CMP, PGW, and DIP, as the main raw material is usable. Moreover, various fibrous material, such as a synthetic pulp, a synthetic fiber, and an inorganic fiber, can also be suitably used as a raw material if needed.

[0032] In a paper base material, various, conventionally well-known additives [, such as a fluorescent brightener, a humid

paper durability agent, and a cation-ized agent ], such as a sizing compound, a pigment, a paper reinforcing agent, and a fixing agent, can be added if needed. As a sizing compound, as a pigment, a higher fatty acid, an alkyl ketene dimer, etc. are not limited to this, although starch, a polyacrylamide, polyvinyl alcohol, etc. are mentioned as a paper reinforcing agent and a calcium carbonate, talc, titanium oxide, etc. are mentioned for a sulfuric-acid band, a cation nature polyelectrolyte, etc. as a fixing agent.

[0033] A paper base material can mix an aforementioned fibrous material and various aforementioned additives, such as wood pulp, and can manufacture them with various paper machines, such as a Fortlinear paper machine, a cylinder machine, and a twin-wired paper machine. Moreover, after a paper-making stage or paper making, by starch, polyvinyl alcohol, etc., size press processing can be carried out, various coat processings can be carried out, or calender processing can also be carried out if needed.

[0034] As a result of inquiring, in order to take out the feeling of a photograph, 160 micrometers or more are required for various thickness of the above-mentioned base material, and it is 180 micrometers or more preferably. When thinner than 160 micrometers, a quality of printed character may deteriorate that a printing portion tends to become a letter of external waviness.

[0035] Although the dryness thickness of an ink absorption layer is generally decided by the voidage and the amount of openings demanded of a coat, in the ink-jet record form of this invention, it is required to be 5 micrometers or more and 20 micrometers or less. There is a fault that glossiness and the highest concentration are low, there is a bird clapper when smaller than 5 micrometers, it is required to make [ many ] a coverage in order to become easy to generate the crack of a coat, and for glossiness and smoothness to deteriorate and to raise dryness thickness in the process which a coat contracts at the time of the dryness after the application of an opening layer, if it is made larger than 20 micrometers, a dryness load becomes large, and productivity becomes bad.

[0036] In this invention, it has at least one layer of opening layers which contain a hydrophilic binder and a non-subtlety particle on a base material as an ink absorption layer.

[0037] Although a non-subtlety particle with a small particle size is desirable at a low refractive index, for example, a silica, colloidal silica, a calcium silicate, a calcium carbonate, a boehmite aluminum hydroxide, or its hydrate is raised as the above-mentioned inorganic particle, it is a silica preferably.

[0038] A silica particle is divided roughly into a gaseous-phase method and a wet method according to a manufacturing method, and the method by the gaseous-phase method hydrolysis in the elevated temperature of a silicon halide and the method of carrying out heating hydride generation of silica sand and the corks by the arc process with an electric furnace, and smothering this are learned as a gaseous-phase method particle silica. Moreover, after the acidolysis of silicate generates an active silica as a wet method silica, a polymerization is carried out moderately, coagulation sedimentation is carried out, and it is obtained.

[0039] It is desirable at the point that high voidage and a strong film strength are obtained especially, by using the anhydrous silica compounded by the gaseous-phase method also in the silica impalpable powder especially in this invention.

[0040] The mean particle diameter of the above-mentioned inorganic particle needs to be 100nm or less from glossiness and ink absorptivity, and it is desirable that it is 30nm or less.

[0041] When a non-subtlety particle is a gaseous-phase method silica, the mean particle diameter of a primary particle is 3-30nm, and 6-20nm is especially the most desirable. Although the secondary gaseous-phase method silica is condensed in application liquid and a bigger particle can be formed, the mean particle diameter of a secondary floc has desirable 30-100nm in this case.

[0042] In the above, the mean particle diameter of a non-subtlety particle observes the cross section and front face of the particle itself or an opening layer with an electron microscope, and is called for as the arithmetic average value (number average) in quest of the particle size of 100 arbitrary particles. The particle size of each [ here ] is expressed with the diameter when assuming a circle equal to the projected area.

[0043] In the record form of this invention, as a hydrophilic binder used combining the above-mentioned inorganic particle, although polyvinyl alcohol and its derivative, polyalkylene oxide, a polyvinyl pyrrolidone, a polyacrylamide, gelatin, a hydroxyl ethyl cellulose, a carboxyl methyl cellulose, a pullulan, casein, a dextran, etc. can be used, it is desirable from the point of the film strength immediately after printing that the bloating tendency to the high boiling point organic solvent and water which ink contains, and solubility use a low hydrophilic-property binder.

[0044] In especially this invention, polyvinyl alcohol or its derivative is desirable, and average degree of polymerization is average degree of polymerization ] 2000 or more polyvinyl alcohol or a derivative of those most preferably 1000 or more especially. Moreover, 70 - 100% of the degree of saponification is desirable, and is especially the most desirable. [ 80 - 100% of ]

[0045] Although the above-mentioned hydrophilic binder can also be used together two or more sorts, even if it is this case, it is desirable to contain polyvinyl alcohol or its derivative at least 50% of the weight or more.

[0046] As the poly building alcoholic above-mentioned derivative, cation denaturation polyvinyl alcohol, anion denaturation polyvinyl alcohol, or Nonion denaturation polyvinyl alcohol is raised.

[0047] Cation denaturation polyvinyl alcohol is obtained by saponifying the copolymer of the ethylenic unsaturated monomer and vinyl acetate which have a cation nature machine.

[0048] As an ethylenic unsaturated monomer which has a cation nature machine For example,

TORIMECHIRU-(2-acrylamide -2, 2-dimethyl ethyl) ammoniumchloride, TORIMECHIRU-(3-acrylamide -3, 3-dimethyl propyl) ammoniumchloride, N-vinyl imidazole, an N-vinyl-2-methyl imidazole, N-(3-dimethylamino propyl) methacrylamide, Hydroxyl ethyl trimethylammonium chloride, TORIMECHIRU-(methacrylamide propyl) ammoniumchloride, N-(1 and 1-dimethyl-3-dimethylamino propyl) acrylamide, etc. are mentioned.

[0049] the ratio of the cation denaturation machine content monomer of cation denaturation polyvinyl alcohol -- vinyl acetate -- receiving -- 0.1-10-mol % -- it is 0.2-5-mol % preferably

[0050] the polymerization degree of cation denaturation polyvinyl alcohol -- usually -- 500-4000 -- 1000-4000 are preferably desirable

[0051] moreover, the degree of saponification of a vinyl acetate machine -- usually -- 60-100-mol % -- it is 70-99-mol % preferably

[0052] The copolymer of the polyvinyl alcohol and JP,61-237681,A which have an anionic machine with which anion denaturation polyvinyl alcohol is indicated by JP,1-206088,A and vinyl alcohol which is indicated by the 63-307979 official report, and the vinyl compound which has a water-soluble machine, and the denaturation polyvinyl alcohol which has a water-soluble machine which is indicated by JP,7-285265,A are mentioned.

[0053] Moreover, the block copolymer of the vinyl compound and vinyl alcohol which have the polyvinyl alcohol derivative which added a polyalkylene oxide machine which is indicated by JP,7-9758,A to a part of vinyl alcohol as Nonion denaturation polyvinyl alcohol, for example, and the hydrophobic radical indicated by JP,8-25795,A etc. is mentioned.

[0054] As for the ratio of the non-subtlety particle to the hydrophilic binder of the opening layer of the record form of this invention, it is desirable that they are 3 or more times in a weight ratio when obtaining high voidage and a high film strength. In being less than 3 times, the intensity of a coat tends to fall by the high boiling point organic solvent as for which voidage falls and sufficient ink absorption capacity becomes is hard to be obtained and which remains in a hydrophilic binder after ink-jet record. Especially the ratio to the hydrophilic binder of a desirable non-subtlety particle is six or more.

[0055] On the other hand, in the process which a coat contracts at the time of the dryness after the application of an opening layer, since the rigidity of a coat is too high, a minute crack may go into a coat locally with the very small wave and very small irregularity of a support surface, and as for the upper limit of the ratio of the non-subtlety particle to the hydrophilic binder of this invention ink-jet record form, it is desirable that it is eight or less in general.

[0056] It is desirable at the point that adding the hardening agent which can construct a bridge with the aforementioned hydrophilic binder into the opening layer of the record form of this invention improves improvement of the film formation nature of an opening layer, the water resistance of a coat, and the film strength after printing. Inorganic hardening agents, such as an organic hardening agent which contains an epoxy group, an ethylene imino group, an activity vinyl group, etc. as such a hardening agent, chromium alum, a way acid, or way sand, are mentioned.

[0057] Especially when a hydrophilic binder is polyvinyl alcohol, the epoxy system hardening agent which has at least two epoxy groups in a molecule, a way acid or its salt, and way sand are desirable. As a way acid, not only an ortho way acid but a meta-way acid, the following way acid, etc. can be used.

[0058] 1-200mg per above-mentioned binder [ hydrophilic ] 1g of additions of the above-mentioned hardening agent is 2-100mg preferably.

[0059] In the opening layer of the record form of this invention, it is required to add a cation nature polymer mordant from the point of improving the water resistance of a picture, and blot-proof nature. Moreover, it is desirable, even if it sees the color in ink from the point of mordanting in an ink absorption layer, possible [ ink absorption ] also for a base material in addition to an ink absorption layer, when it is this invention with the large thickness of a base material.

[0060] Although the cation nature polymer mordant which has the class [ 1st ] - 3rd class amino group and a quaternary-ammonium-salt machine as a cation nature polymer mordant used for this invention can be used, since there being little discoloration by the passage of time and light-fast degradation and the mordanting ability of a color are high enough, the cation nature polymer mordant which has a quaternary-ammonium-salt machine is desirable.

[0061] A desirable cation nature polymer mordant is obtained as the homopolymer of the monomer which has the above-mentioned quaternary-ammonium-salt machine, a copolymer with other monomers, or a condensation polymerization object.

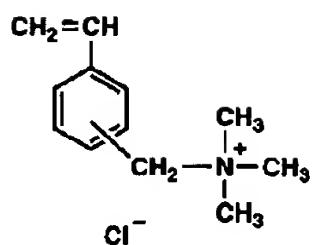
[0062] The example of the monomer which has the quaternary-ammonium-salt machine preferably used for below is expressed.

[0063]

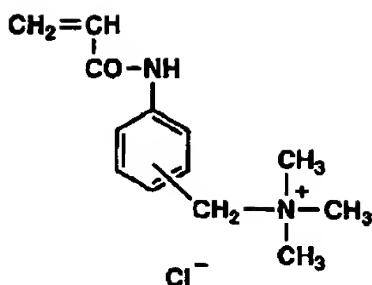
[Formula 1]



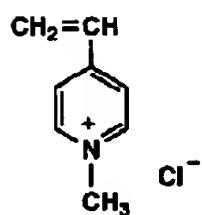
MA-1



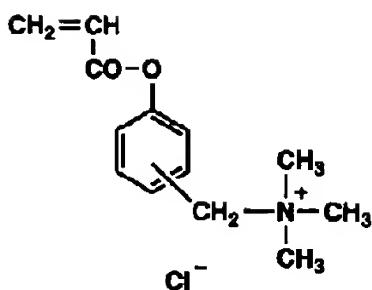
MA-2



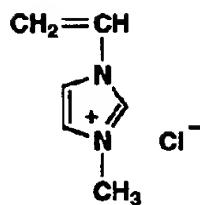
MA-3



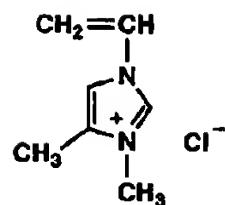
MA-4



MA-5

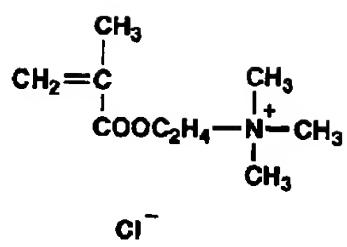


MA-6

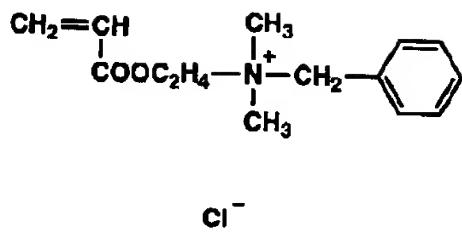


[0064]  
[Formula 2]

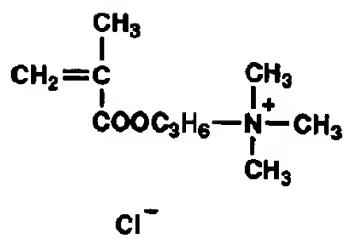
MA-7



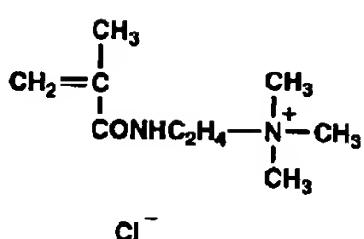
MA-8



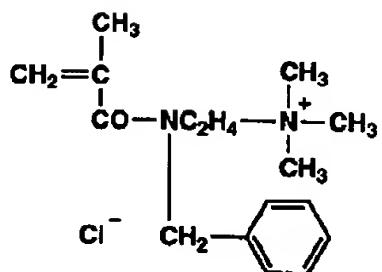
MA-9



MA-10



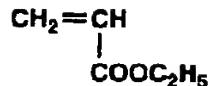
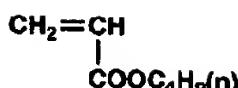
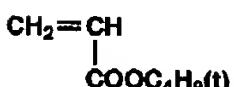
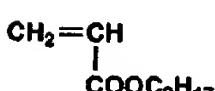
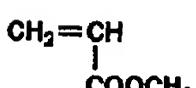
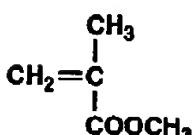
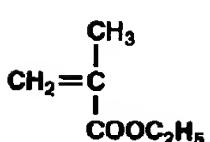
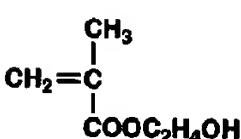
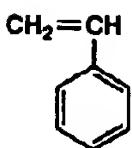
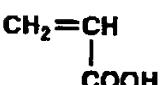
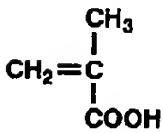
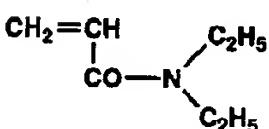
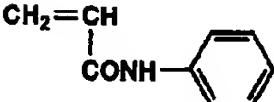
MA-11



[0065] The example of the above-mentioned monomer and the monomer which may be copolymerized is shown below.

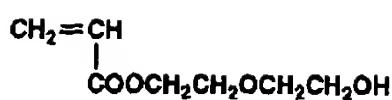
[0066]

[Formula 3]

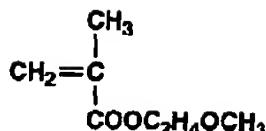
**MB-1****MB-2****MB-3****MB-4****MB-5****MB-6****MB-7****MB-8****MB-9****MB-10****MB-11****MB-12****MB-13****MB-14**

[0067]  
 [Formula 4]

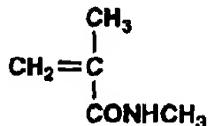
MB-15



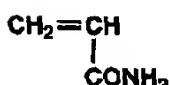
MB-16



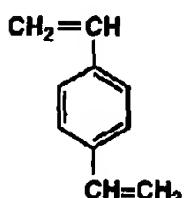
MB-17



MB-18



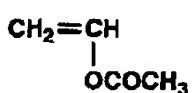
MB-19



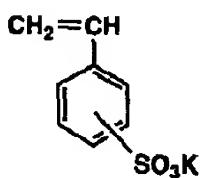
MB-20



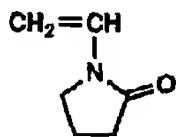
MB-21



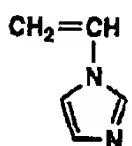
MB-22



MB-23



MB-24

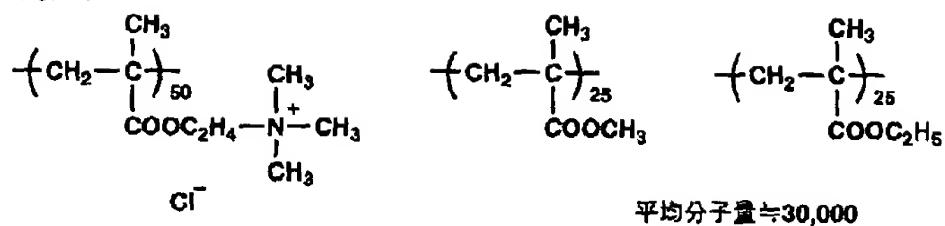


[0068] The example of a cation nature polymer mordant of having the quarternary-ammonium-salt machine preferably used for below is shown. (A number shows the mole percentage of a monomer)

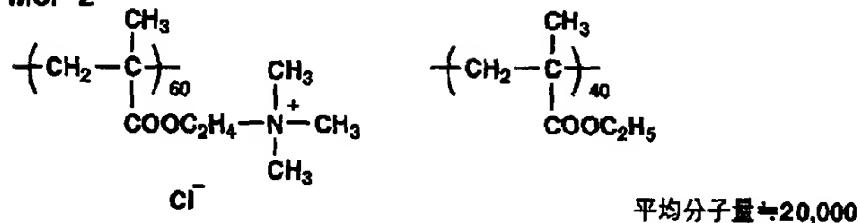
[0069]

[Formula 5]

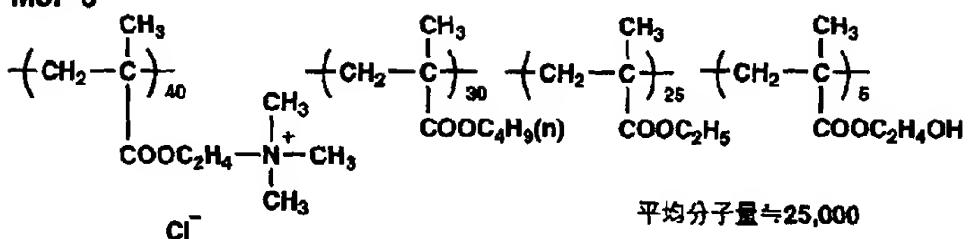
## Mor-1



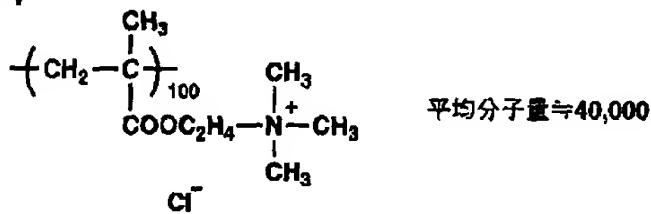
## Mor-2



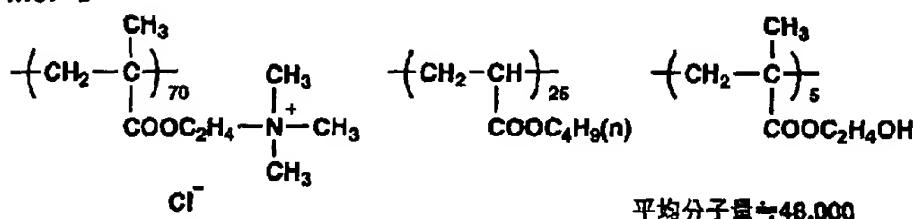
## Mor-3



## Mor-4

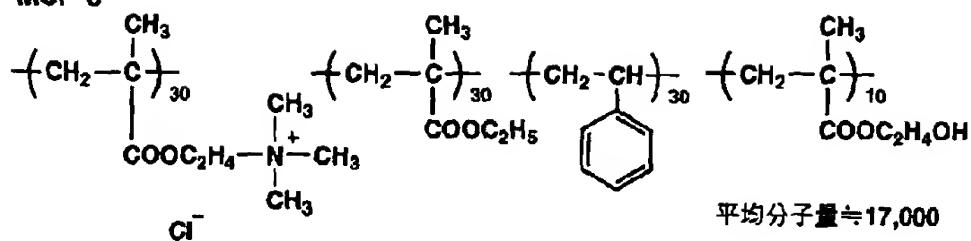


## Mor-5

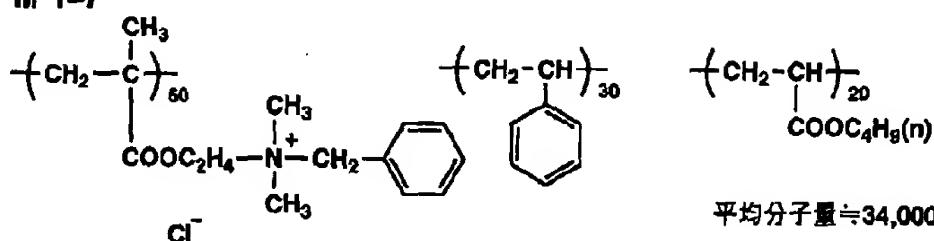


[0070]  
 [Formula 6]

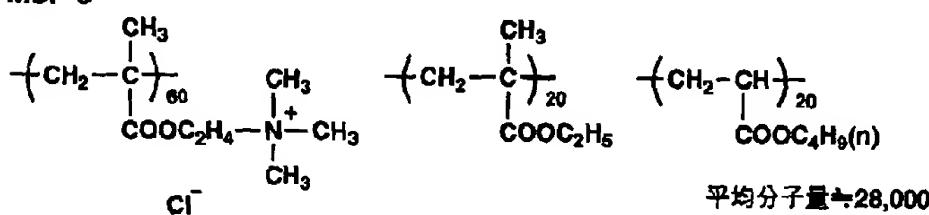
Mor-6

平均分子量  $\approx 17,000$ 

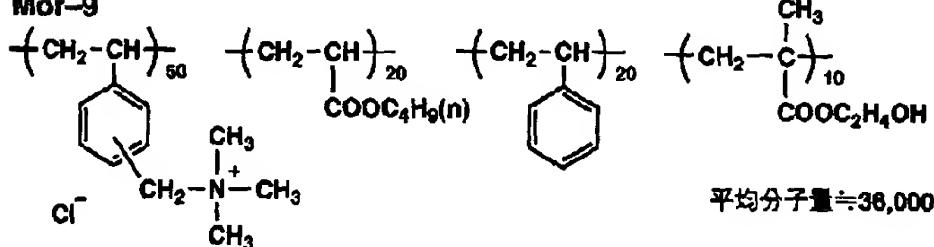
Mor-7

平均分子量  $\approx 34,000$ 

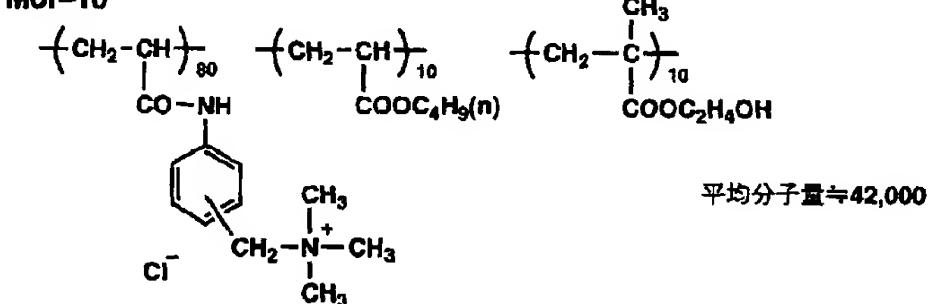
Mor-8

平均分子量  $\approx 28,000$ 

Mor-9

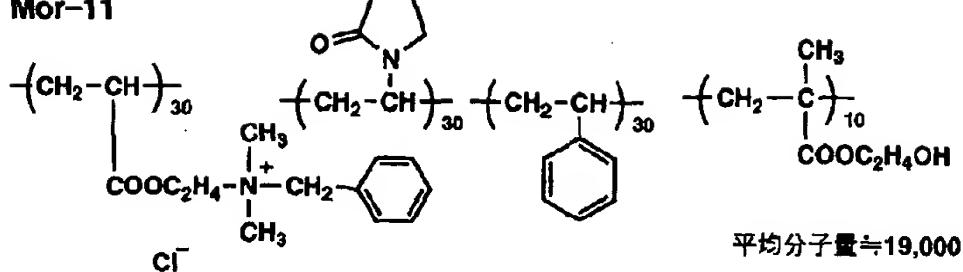
平均分子量  $\approx 36,000$ 

Mor-10

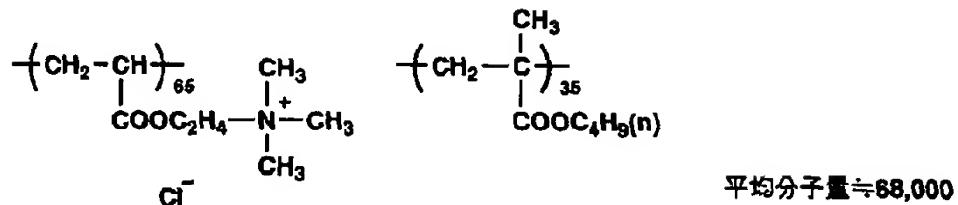
平均分子量  $\approx 42,000$ 

[0071]  
[Formula 7]

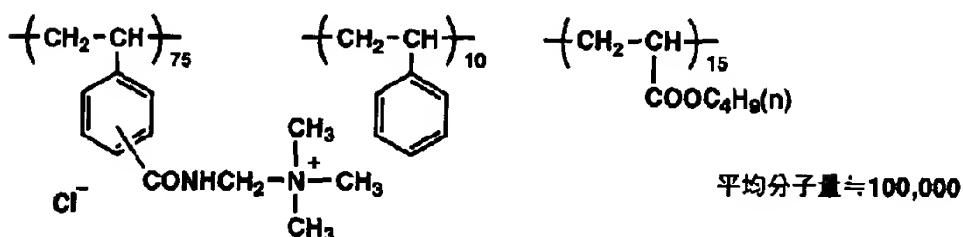
## Mor-11



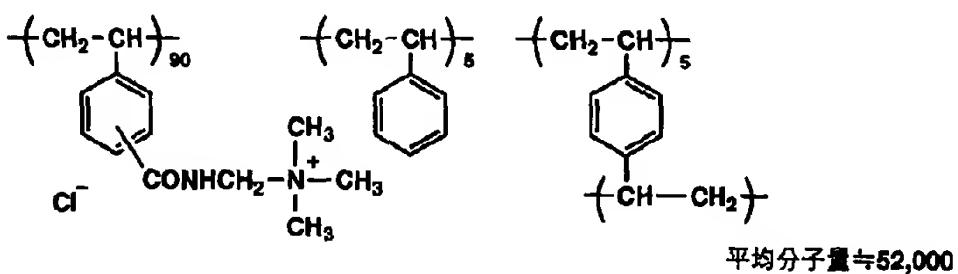
## Mor-12



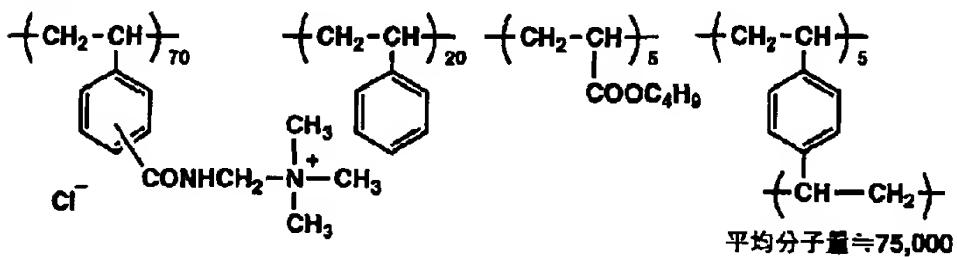
## Mor-13



## Mor-14



## Mor-15



[0072] In the case of this invention, a cation mordant has a water-soluble desirable polymer mordant, although that it is a water-soluble polymer mordant can also be the latex particle compounded by the emulsion polymerization.

[0073] Since a non-subtlety particle and condensation have few cation mordants whose average molecular weight is 50,000 or less, a cation site contributes to water resistance or a damp-proof improvement effectively and glossiness cannot deteriorate easily in a water-soluble cation mordant, it is desirable.

[0074] Desirable average molecular weight is 30,000 or less. The minimum of average molecular weight is 2000 or more more nearly about than water resistance or a damp-proof viewpoint, although there are especially no restrictions.

[0075] Average molecular weight is number average molecular weight, and says the polystyrene reduced property calculated from the gel permeation chromatography here.

[0076] In this invention, the amount of the above-mentioned mordant used is 0.5 or more times in a weight ratio to the hydrophilic binder used into an ink absorption layer. when it is less than 0.5 times, it is the stain of the ink from an ink absorption layer to an absorptivity base material -- when \*\* arises, the capacity to mordant a color causes diffusion of the color to eye an inadequate hatchet and a base material For this reason, in a base material especially with large thickness, the desirable highest concentration is no longer obtained.

[0077] Moreover the ratio of the cation nature polymer mordant and the hydrophilic binder with which a color is distributed also from a waterproof viewpoint is important, and if this ratio is not 0.5 or more, sufficient water resistance will not be obtained.

[0078] Furthermore, a trouble of being hard to obtain to satisfaction is also glossy at the time of less than 0.5 times. The ratios of most desirable cation mordant / hydrophilic binder are 0.6-2.0.

[0079] Moreover, although especially the upper limit of the amount of the above-mentioned mordant used is not specified, the point which secures a void volume and suppresses unnecessary curl to two or less 3 g/m is desirable.

[0080] Various kinds of additives can be made to contain if needed in the arbitrary layers by the side of the ink receptiveness layer of the ink-jet record form of this invention.

[0081] For example, an ultraviolet ray absorbent given in JP,57-74193,A, a 57-87988 official report, and a 62-261476 official report, JP,57-74192,A, a 57-87989 official report, a 60-72785 official report, The fading inhibitor indicated by a 61-146591 official report, JP,1-95091,A, the 3-13376 official report, etc., An anion, a cation or the various surfactants of a Nonion, JP,59-42993,A, The fluorescent brightener indicated by a 59-52689 official report, a 62-280069 official report, a 61-242871 official report, JP,4-219266,A, etc., Various well-known additives, such as lubricant, such as pH regulators, such as a sulfuric acid, a phosphoric acid, an acetic acid, a citric acid, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and potassium carbonate, a defoaming agent, and a diethylene glycol, antiseptics, a thickener, an antistatic agent, and a mat agent, can also be made to contain.

[0082] When using the record form of this invention as a record form for ink jets, it is desirable to be adjusted to the range set to 5-15ml per two 1m of record forms as a void volume of the opening layer in an ink absorption layer.

[0083] A void volume is the value which deducted the total amount of the capacity of solid contents, such as a binder in an opening layer, and various kinds of bulking agents, from the dryness thickness of an opening layer. For example, when the opening layer which consists of non-subtlety particle (specific gravity 2.0) 6 g/m<sup>2</sup>, hydrophilic binder (specific gravity 1.0) 1 g/m<sup>2</sup>, and cation nature polymer mordant (specific gravity 1.0) 1 g/m<sup>2</sup> is 10 micrometers of dryness thickness, the void volume is carried out like a lower formula, and is calculated with 5 ml/m<sup>2</sup>.

[0084] The record form of 10-(6/2.0)-(1/1.0)-(1/1.0)=5 this invention may have the record layer which has said opening layer more than two-layer, and the ratios to the hydrophilic binder of the non-subtlety particle of the opening layer more than two-layer may differ in each other in this case.

[0085] Moreover, in addition to the above-mentioned opening layer, it may not have an opening but you may have the layer of bloating tendency to ink.

[0086] Such a swelling layer may be prepared in the lower layer (side near a base material) of an opening layer, or the upper layer (side which is separated from a base material) of an opening layer, and when there is an opening layer more than two-layer further, it may be prepared between opening layers. As an example of the hydrophilic binder which a hydrophilic binder is usually used for this bloating tendency layer, and is used here, the hydrophilic binder used for the aforementioned opening layer is mentioned.

[0087] In order to adhere at the time of laying on top of an opposite side immediately after curl prevention or printing to the side and base material which have the ink absorptivity layer of the record form of this invention and to raise a \*\* ink imprint further, it is desirable to prepare the back layer of various kinds.

[0088] Although the composition of a back layer changes also with the kind of base material, thickness, and the composition and thickness of an ink absorptivity layer, generally a hydrophilic binder and a hydrophobic binder are used. The range of the thickness of a back layer is usually 0.1-10 micrometers.

[0089] Moreover, it adheres to a back layer as other record forms, and prevention, note nature improvement, and a further can carry out [ split face ]-izing of the front face for conveyance nature improvement within an ink-jet recording device. The organic or inorganic particle whose particle size is 2-20 micrometers is preferably used for this purpose.

[0090] The record form of this invention which consists of the above composition can be obtained by the following methods. First, add the material for the aforementioned opening stratification to a suitable solvent, for example, water, alcohol, or various organic solvents, prepare application liquid, the aforementioned absorptivity base material is made to apply and dry this, and it considers as an opening layer.

[0091] The method of applying the above-mentioned opening layer on a base material can be suitably chosen from a well-known method, and can be performed. As an application method, the extrusion coat method which uses a hopper the roll coating method, the rod bar coating method, the air-knife-coating method, the spray coating method, the curtain method of application, or given in a U.S. Pat. No. 2,681,294 official report is used preferably.

[0092] As for the dryness after an application, it is desirable whether it once cools and the viscosity of application liquid is increased and that spray warm air and it is made to dry after making it gel.

[0093] The degree of application solution temperature is usually 25-60 degrees C, and its 30-50 degrees C are desirable. As for cooling, it is desirable to make it 20 degrees C or less of film surface temperature after an application become 5-15 degrees C preferably, and, as for subsequent dryness, it is desirable to spray a 20-60-degree C wind, and to dry from the point of obtaining a uniform film surface.

[0094] Although the humid thickness to apply changes by the dryness thickness made into the purpose, it is desirable, 70-250 micrometers and application speed are large in dryness capacity and 50-300 micrometers depends in general, it is a part for 20-200m/in general. The drying time is 2 - 10 minutes in general.

[0095] The amount of the application solid content by the side of the ink recording surface in the ink-jet record form of this invention has in general desirable 5 - 40 g/m<sup>2</sup>, and its 10 - 30 g/m<sup>2</sup> is more desirable.

[0096] Next, the record form of this invention is explained below about the water color ink in the case of using it as an ink-jet record form.

[0097] Water color ink is usually a water soluble dye and a solvent object, and a record liquid that consists of other additives. Although water soluble dyes, such as direct dye well-known as a water soluble dye at an ink jet, acid dye, basic dye, a reactive dye, or a food dye, can be used, direct dye or acid dye is desirable.

[0098] Although it became as a subject, when ink liquid dries water, in order that a color may deposit and the solvent of water color ink may prevent the blinding in a nozzle nose of cam or an ink supply path, a high boiling point organic solvent with the boiling point liquefied above about 120 degrees C is usually used at a room temperature. A high boiling point organic solvent needs to have a high miscibility to water, while it is required that it should have vapor pressure far lower than water, since it has the operation which formed elements, such as a color, deposit and prevents generating of a big and rough sludge when water evaporates.

[0099] Although many organic solvents of the high boiling point in such a purpose are usually used As an example, ethylene glycol, a propylene glycol, a diethylene glycol, A triethylene glycol, a glycerol, the diethylene-glycol monomethyl ether, The diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene-glycol monobutyl ether, The glycerol monomethyl ether, 1 and 2, 3-butane triol, 1 and 2, 4-butane triol, Alcohols, such as 1, 2, 4-pentanetriol, 1 and 2, 6-hexane triol, a thiodiglycol, a triethanolamine, and a polyethylene glycol (average molecular weight is about 300 or less), are mentioned. Moreover, a dimethylformamide, N-methyl pyrrolidone, etc. can be used also besides having described above.

[0100] Also in the high boiling point organic solvent of these many, the low-grade alkyl ether of the polyhydric alcohol of polyhydric alcohol, such as a diethylene glycol, a triethanolamine, and a glycerol, and the triethylene-glycol monobutyl ether etc. is desirable.

[0101] As an additive of others which water color ink contains, a pH regulator, a sequestering agent, an antifungal agent, a viscosity controlling agent, a surface tension regulator, a wetting agent, a surfactant, a rust-proofer, etc. are mentioned, for example.

[0102] Water-color-ink liquid is the purpose which stabilizes the regurgitation from an ink-jet nozzle, in order to make wettability to a record form good, and in 25 degrees C, it is desirable to have the surface tension of 28 - 40 dyne/cm within the limits preferably 25 to 50 dyne/cm.

[0103] Moreover, the viscosity of water color ink is usually 2.5-5cp preferably two to 8 cp in 25 degrees C.

[0104] The ranges of pH of water color ink are usually 4-10.

[0105] Since the diameter of the minimum dot with a diameter of about 20-60 micrometers is obtained in the record paper as a minimum ink drop breathed out from an ink nozzle in the case of the capacity of 1-30x10-3nl, it is desirable. The color-print printed with such a diameter of a dot gives a high-definition picture. It is the case where the drop which has the capacity of 2-20x10-3nl preferably is breathed out as the minimum drop.

[0106] Moreover, in the method recorded about a Magenta and cyanogen at least in the ink whose concentration is two kinds from which the aforementioned water color ink differs more than double precision respectively, in the highlight section, although it is hard coming to carry out discernment of a dot since low-concentration ink is used, this invention can be applied, when this recording method is adopted.

[0107] In the ink-jet record method, as the record method, various kinds of well-known methods can be used conventionally, and the detail is indicated by the trend (the volume for Koichi Nakamura, March 31, Heisei 7, the Japan science-information incorporated company issue) of for example, ink-jet record technology.

[0108] As mentioned above, although the record form of this invention has been explained as a record form for ink jets the record form of this invention -- except for ink-jet record -- a thermal-ink-transfer-printing method (the so-called melting type hot printing method which is made to heat and carry out melting of the record material containing the ink of thermofusion nature from an ink sheet base material side, and is made to record --) And it is applicable also to record forms, such as a record form for the so-called sublimated type hot printing methods which heats like the record material melting type hot printing method which consists of a charge of sublimation printing, and a high softening-degree resin, and is recorded, and an electrophotography method.

[0109]

[Example] Although the example of this invention is given and explained below, this invention is not limited to these examples.

[0110] <Record form -1 (example of comparison)> As raw material pulp the freeness (C. S.F) 350ml LBKP100 weight section -- using it -- as a loading material -- a kaolin (Tsuchiya kaolin) -- 10 weight \*\*\*\*\* -- the strengthening rosin-size

agent (koro pearl CS, Seiko Chemical Industries make) 0.15 weight section and the sulfuric-acid band 1 weight section were further added as a sizing compound, paper making was carried out with the paper machine, and basis-weight 160 g/m<sup>2</sup> and the base material -1 of 180 micrometers of thickness were obtained

[0111] Next, the following application liquid -1 was adjusted, and as humid thickness was set to 80 micrometers, it applied to them. Cooled quickly within 30 seconds, it was made to dry for 3 minutes by the 50-degree C wind, and dryness conditions were used as the record form -1 (example of comparison) so that coat temperature might become 15 degrees C or less. Thus, the dryness thickness of the opening layer formed was 15 micrometers.

[0112] Composition of application liquid -1 was described below (the amount of per application liquid 1L shows an addition).

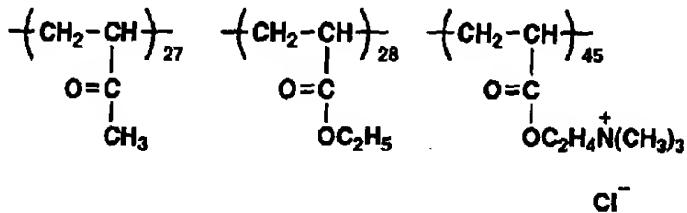
[0113]

Application liquid -1 The following particle silica distribution liquid (1) 450ml The following cation nature polymer (2) 4g Ethanol 35ml n-propanol 10ml Ethyl acetate 5ml Polyvinyl alcohol (PVA203 by Kuraray Co., Ltd.) 0.1g Polyvinyl alcohol (PVA235 by Kuraray Co., Ltd.) 12g Boric acid 2.0g 1.0g particle silica distribution liquid of boraxes (1): 80g of Aerosil 200 (primary [ an average of ] particle-size gaseous-phase method silica of 12nm) made from Japanese Aerosil, Inc. After adding in 400ml of pure water and distributing for 20 minutes by the emulsification disperser, 450ml is made to the whole quantity with pure water.

[0114]

[Formula 8]

カチオン性ポリマー-(2) 平均分子量10000



[0115] <Record form -2 (this invention)> Next, the record form -2 (this invention) was completely similarly obtained except having changed application liquid -1 into application liquid -2 in the record form -1. The dryness thickness of an opening layer was 15 micrometers.

[0116]

Application liquid -2 The aforementioned particle silica distribution liquid (1) 450ml The aforementioned cation nature polymer (2) 8g Ethanol 35ml n-propanol 10ml Ethyl acetate 5ml Polyvinyl alcohol (PVA203 by Kuraray Co., Ltd.) 0.1g Polyvinyl alcohol (PVA235 by Kuraray Co., Ltd.) 12g Boric acid 2.0g Set in the 1.0g <record form -3 (example of comparison)> record form -1 of boraxes. The record form -3 (example of comparison) was completely similarly obtained except having changed application liquid -1 into application liquid -3. The dryness thickness of an opening layer was 17 micrometers.

[0117]

Application liquid -3 The aforementioned particle silica distribution liquid (1) 450ml The aforementioned cation nature polymer (2) 8g Ethanol 35ml n-propanol 10ml Ethyl acetate 5ml Polyvinyl alcohol (PVA203 by Kuraray Co., Ltd.) 0.1g Polyvinyl alcohol (PVA235 by Kuraray Co., Ltd.) 24g Boric acid 2.0g Set in the 1.0g <record form -4 (this invention)> record form -1 of boraxes. The record form -4 (this invention) was completely similarly obtained except having changed application liquid -1 into application liquid -4. The dryness thickness of an opening layer was 17 micrometers.

[0118]

Application liquid -4 The aforementioned particle silica distribution liquid (1) 450ml The aforementioned cation nature polymer (2) 16g Ethanol 35ml n-propanol 10ml Ethyl acetate 5ml Polyvinyl alcohol (PVA203 by Kuraray Co., Ltd.) 0.1g Polyvinyl alcohol (PVA235 by Kuraray Co., Ltd.) 24g Boric acid 2.0g Borax Prepare the 1.0g <record form -5 (example of comparison)> base material -1, and basis-weight 80 g/m<sup>2</sup> and the base material -2 with a thickness of 90 micrometers which milled paper similarly, and completely make it the same except having changed the base material -1 of the record form -2 into the base material -2. The record form -5 (example of comparison) was obtained.

[0119] <Record form -6 (example of comparison)> Humid thickness was set to 120 micrometers completely like the record form -2, and the record form -6 (example of comparison) was obtained. The dryness thickness of an opening layer was 23 micrometers.

[0120] <Record form -7 (example of comparison)> Humid thickness was set to 20 micrometers completely like the record form -2, and the record form -7 (example of comparison) was obtained. The dryness thickness of an opening layer was 4 micrometers.

[0121] <Record form -8 (example of comparison)> The record form -8 (example of comparison) as well as [ completely ] the record form -2 was obtained except having changed into the following particle silica distribution liquid (2) the particle silica

distribution liquid (1) used for application liquid -2. The dryness thickness of an opening layer was 15 micrometers.  
 [0122] Particle silica supernatant liquid (2): Make 450ml to the whole quantity with pure water after adding 80g of Aerosil 200 (primary [ an average of ] particle-size gaseous-phase method silica of 12nm) made from Japanese Aerosil, Inc. in 400ml of pure water and distributing for 3 minutes by the emulsification disperser.  
 [0123] <Record form -9 (this invention)> The record form -9 (this invention) as well as [ completely ] the record form -2 was obtained except not adding a boric acid and a borax in application liquid -2. The dryness thickness of an opening layer was 15 micrometers.

[0124] each measurement -- the cross section of a record form was observed with the electron microscope, and the secondary particle diameter was computed with image-analysis software from the acquired picture The measurement result was written together to Table 1.

[0125] it evaluated about the following items [ form / evaluation profit \*\*\*\* record ]

[0126] (1) Using ink jet printer MJ[ by highest concentration SEIKO EPSON incorporated company ]-5000C, solid printing of yellow, a Magenta, and cyanogen was performed, and reflection density was measured in the homogeneous light of blue, green, and red, respectively.

[0127] (2) The reflection density when being immersed into pure water for 24 hours, and drying the solid printing section of the waterproof above after rinsing was measured in the homogeneous light of blue, green, and red, respectively.

[0128] (3) Initial ink absorptivity J.TAPPI Paper pulp test method By the method indicated by the liquid absorptivity test method (the Bristow method) of No.51 -87 paper and the paper board, contact time measured the amount of liquid transition in 0.5 seconds (ml/m<sup>2</sup>). The used ink is C.I. Acid Red It is 2% solution of 52.

[0129] (4) The specular gloss was measured 75 degrees with the deflection photometer (VGS-101DP) by glossiness Japan \*\*\*\* industrial incorporated company.

[0130] (5) The record form front face before crack printing was observed, and the grade of a crack was judged on the following criteria. A and B do not become a quality top problem.

[0131] A: Don't find a crack at all.

[0132] B: Although a detailed crack can observe with a magnifying glass, as long as it sees with the naked eye, it is satisfactory to a fine sight.

[0133] C: A crack can \*\*\*\* with the naked eye.

[0134] D: The crack understood with the naked eye is observed all over a record form.

[0135] (6) The external waviness external waviness after printing judged the record form front face after printing on the following criteria with the naked eye. A and B do not become a quality top problem.

[0136] A: A wave is not known and does not spoil a fine sight.

[0137] B: A wave is small and does not spoil a fine sight.

[0138] C: A wave is large and spoils a fine sight.

[0139] An evaluation result is described in Table 1.

[0140]

[Table 1]

記録用紙	2次粒子径 (nm)	最高濃度			耐水性			初期インク 吸収性	光沢度	クラック	うねり
		Y	M	C	Y	M	C				
記録用紙-1 (比較例)	85	1.80	1.82	2.04	1.85	1.42	1.83	6.6	40	A	A
記録用紙-2 (本発明)	80	1.84	2.00	2.15	1.80	1.82	2.07	6.5	55	A	A
記録用紙-3 (比較例)	80	1.82	2.02	2.15	1.72	1.89	1.99	4.8	50	A	A
記録用紙-4 (本発明)	85	1.83	2.02	2.16	1.81	1.86	2.10	5.0	65	A	A
記録用紙-5 (比較例)	80	1.84	1.99	2.17	1.80	1.83	2.08	6.5	50	A	C
記録用紙-6 (比較例)	80	1.85	2.01	2.15	1.82	1.88	2.08	6.5	40	D	A
記録用紙-7 (比較例)	80	1.27	1.33	1.21	0.83	0.76	0.92	7.0	20	A	A
記録用紙-8 (比較例)	120	1.85	1.78	1.88	1.80	1.71	1.86	6.7	25	C	A
記録用紙-9 (本発明)	80	1.83	2.01	2.13	1.82	1.83	2.07	6.5	55	B	A

[0141] It became possible from the above result to offer the ink-jet record form which is excellent in ink absorptivity and water resistance, without spoiling the fine sight of a photograph tone.

[0142]

[Effect of the Invention] The feeling of a photograph was obtained by high definition and it became possible to offer the ink-jet record form which is excellent in ink absorptivity and water resistance.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-78217

(43)公開日 平成11年(1999)3月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 41 M 5/00  
D 21 H 27/00

識別記号

F I

B 41 M 5/00  
D 21 H 5/00

B  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L (全 17 頁)

(21)出願番号

特願平9-248464

(22)出願日

平成9年(1997)9月12日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 笠原 健三

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用紙

(57)【要約】

【課題】 高いインク吸収性、光沢性、および鮮明な画像が得られ、印字部にうねりの発生がなく、低コストで製造可能であり、かつ高画質の記録用紙を提供する。

【解決手段】 厚さが160  $\mu$ m以上の吸水性支持体上に、乾燥膜厚が5～20  $\mu$ mであって、平均粒径が100 nm以下の微粒子、親水性バインダー及びカチオン性ポリマー媒染剤を含有する空隙層をインク吸収層として有し、該カチオン性媒染剤が親水性バインダーに対して重量比で0.5倍以上であることを特徴とするインクジェット記録用紙。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚さが160μm以上の吸水性支持体上に、乾燥膜厚が5～20μmであって平均粒径が100nm以下の微粒子、親水性バインダー及びカチオン性ポリマー媒染剤を含有する空隙層をインク吸収層として有し、該カチオン性媒染剤が親水性バインダーに対して重量比で0.5倍以上であることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項2】 前記微粒子が30nm以下の平均粒径を有する1次微粒子の2次凝集粒子であることを特徴とする請求項1のインクジェット記録用紙。

【請求項3】 前記微粒子が、気相法により合成されたシリカであることを特徴とする請求項2記載のインクジェット記録用紙。

【請求項4】 前記空隙層がポリビニルアルコールを含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項5】 前記ポリビニルアルコールに対する前記微粒子の量が重量比で3～8であることを特徴とする請求項4に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項6】 前記空隙層が硬膜剤により硬膜されていることを特徴とする請求項4または5に記載のインクジェット記録用紙。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性インクを用いて記録を行うインクジェット記録用紙に関し、特に低コストで製造可能であり、高画質で写真の風合いが得られるインクジェット記録用紙に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である等の利点を有している。この方式で従来から問題となっていたノズルの目詰まりとメンテナンスについては、インクおよび装置の両面から改良が進み、現在では各種プリンタ一、ファクシミリ、コンピューター端末等、さまざま分野に急速に普及している。

【0003】 その詳細は例えば、インクジェット記録技術の動向（中村孝一編、平成7年3月31日、日本科学情報株式会社発行）に記載されている。

【0004】 このインクジェット記録方式で使用される記録用紙としては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸收が早く印字ドットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が滑らかでぼやけないこと等が一般的には要求されている。

【0005】 インクジェット記録用紙としては従来から

種々の記録用紙が用いられている。例えば、普通紙、紙支持体上に親水性バインダーと無機顔料から成る層を塗設した各種の塗工紙（アート紙、コート紙、キャストコート紙等）、更にはこれらの紙、透明または不透明の各種のプラスチックフィルム支持体あるいは紙の両面をプラスチック樹脂で被覆した各種の支持体上に記録層としてインク吸収性層を塗設した記録用紙が用いられている。

【0006】 上記インク吸収性層としては、親水性バインダーを主体に構成されるいわゆる膨潤型のインク吸収性層と、空隙層を記録層中に持つ空隙型のインク吸収層に大きく分けられる。

【0007】 膨潤型インク吸収性層の利点はインク溶媒（水及び高沸点有機溶媒）が完全に蒸発した後では非常に高い光沢性と高い最高濃度が得られる点にあるが、反面、インク吸収速度が後述する空隙型記録用紙に比べて遅く、高インク領域でビーディング等を起こしてザラツキの発生による画質が低下しやすい問題があり、更にインク溶媒、特に高沸点有機溶媒の蒸発が極めて遅いために印字後しばらくは親水性バインダー中に高沸点有機溶媒が残存して親水性バインダーが膨潤した湿潤状態に長期間置かれることに伴う問題がある。

【0008】 具体的には印字後数時間、場合により数日間は印字表面を強く擦ったり紙などを重ねることができない状況にある。

【0009】 一方、空隙型のインク吸収性層は、記録層中に空隙を有するために高いインク吸収性を示す。このため、膨潤型に比較して高インク領域における画像のビーディングが起こりにくく高濃度域において画質の劣化が少ない。

【0010】 また、空隙型のインク吸収性層は空隙容量がインク量に対して十分あれば、空隙構造中に有機溶媒が残存していたとしても、少なくとも表面は印字直後に見かけ上乾いた状態になり、表面に触れたりプリント同士を重ね合わせること等も一応可能となる。

【0011】 この種のインク吸収性層としては、比較的透明性の高い層が形成される点から低屈折率（特に約1.6以下の屈折率が好ましい）でしかも粒径の小さな微粒子（特に200nm以下が好ましい）が好ましく用いられ、中でもかかる条件を満たすシリカ微粒子が空隙を効率良く形成し、しかも比較的高い光沢性が得られ、高い最高濃度の画像が得られることなどから特に好ましく用いられる。

【0012】 そのような粒径の小さな無機微粒子をインクジェット記録用紙に使用する従来技術として、例えば、特開昭57-14091号、同60-219083号、同60-219084号、特開平2-274857号、同4-93284号、同5-51470、同7-179029号、同7-137431号、同8-25800号、同8-67064号および同8-118790号

等の各公報に記載されているコロイダルシリカ、特公平3-56552号、特開昭63-170074号、特開平2-113986号、同2-187383号、同7-276789号、同8-34160号、同8-132728号、及び同8-174992号の各公報に記載されている気相法により合成された微粒子シリカ、例えば特公平3-24906号、同3-24907号、同6-98844号、同7-2430号、同121609号、特開昭60-245588号、特開平2-43083号、同2-198889号、同2-263683号、同8-112964号、同8-197832号および同8-258397号等に記載されている多孔質アルミナまたはその水和物、例えば、特開昭57-120486号、同57-129778号、同58-55283号、同61-20792号、同63-57277号、特開平4-250091号、同3-251487号、同4-250091号、同4-260092号および同7-40648号等に記載された微粒子炭酸カルシウム等が挙げられる。

【0013】上記空隙型のインク吸収層を支持体上有する記録用紙は、特に高い光沢性、高空隙率、高い最高濃度が得られる点で優れており、しかも比較的高い平面性の支持体を使用した場合に高い光沢面を持つ記録用紙が得られる。

【0014】特に、前記特開平8-174992号には表面光沢度が70%以上の不透明支持体上有平均1次粒子径10nm以下のシリカ粒子と水溶性樹脂を使用し、高い光沢度を得るインクジェット記録用紙が記載されている。

【0015】ところで、カラーインクジェット記録で得られる画質を写真に近づけようとする試みが近年数多く行われている。

【0016】その中でドットに関する画質向上の最大のポイントはドット1個1個が肉眼で識別できないようにすることであり、そのためにインクを小液滴化すること、あるいは特にハイライト部でドットの反射濃度を低くしドットの識別を困難にするため、低染料濃度のインクを併用すること等がポイントとなる。

【0017】このために打たれるインクの量は増加の傾向にあり、インクの吸収容量が不足し溢れることによる、画質や乾燥性の低下が見られるようになってきた。しかし、そのため空隙型のインク吸収性層を厚くすると、その皮膜の特性からクラックが発生しやすくなったり、乾燥能力から塗布スピードを低下したりして、製造コストが増大する等の課題が発生した。

【0018】記録用紙として普通紙、上質紙、あるいはコート紙やキャストコート紙等を使うと支持体中にインクが浸透するため、インクの吸収容量としては満足するものもあるが、印字部分にインクの吸収・乾燥に起因するうねりが発生して印字品質が大きく低下したり、光沢

が低下したり、染料の支持体への浸透で最高濃度が出にくく鮮明な画像が得にくいという欠点があった。

【0019】本発明は、水性インクを用いて記録を行うインクジェット記録用紙に関し、特に低コストで製造可能であり、高画質で写真の風合いが得られるインクジェット記録用紙に関する。

#### 【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の実態を鑑みてなされたものであり、支持体上に空隙層を記録層として有する記録用紙において、高いインク吸収性、光沢性、および鮮明な画像が得られ、印字部にうねりの発生がなく、低コストで製造可能であり、かつ高画質の記録用紙を提供することにある。

#### 【0021】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

【0022】(1) 厚さが160μm以上の吸水性支持体上に、乾燥膜厚が5~20μmであって平均粒径が100nm以下の微粒子、親水性バインダー及びカチオン性ポリマー媒染剤を含有する空隙層をインク吸収層として有し、該カチオン性媒染剤が親水性バインダーに対して重量比で0.5倍以上であることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0023】(2) 前記微粒子が30nm以下の平均粒径を有する1次微粒子の2次凝聚粒子であることを特徴とする(1)に記載のインクジェット記録用紙。

【0024】(3) 前記微粒子が、気相法により合成されたシリカであることを特徴とする(2)に記載のインクジェット記録用紙。

【0025】(4) 前記空隙層がポリビニルアルコールを含有することを特徴とする(1)~(3)に記載のインクジェット記録用紙。

【0026】(5) 前記ポリビニルアルコールに対する前記微粒子の量が重量比で3~8であることを特徴とする(4)に記載のインクジェット記録用紙。

【0027】(6) 前記空隙層が硬膜剤により硬膜されていることを特徴とする(4)または(5)に記載のインクジェット記録用紙。

#### 【0028】以下本発明を詳細に説明する。

【0029】本発明でインクジェット記録用紙の吸水性支持体としては、所望の吸水性を有する物であればいかなるものでも使用できる。

【0030】例えば、一般の紙、合成紙、布、木材等からなるシートや板等を挙げることができるが、特に紙は基材自身の吸水性に優れかつコスト的にも優れるために最も好ましい。以下に紙支持体について説明する。

【0031】紙支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、CGP、RMP、TMP、CTMP、CMP、PGW等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ、等の木材パルプを主原料としたものが使用可能で

ある。また、必要に応じて合成パルプ、合成纖維、無機纖維等の各種纖維状物質も原料として適宜使用することが出来る。

【0032】紙支持体中には必要に応じて、サイズ剤、顔料、紙力増強剤、定着剤等、蛍光増白剤、温潤紙力剤、カチオン化剤等の従来公知の各種添加剤を添加することができる。サイズ剤としては高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等が、顔料としては炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等が、紙力増強剤としてはスター、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等が、定着剤としては硫酸バンド、カチオン性高分子電解質等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0033】紙支持体は前記の木材パルプなどの纖維状物質と各種添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の各種抄紙機で製造することができる。また、必要に応じて抄紙段階または抄紙後にスター、ポリビニルアルコール等でサイズプレス処理をしたり、各種コート処理をしたり、カレンダー処理したりすることも出来る。

【0034】上記支持体の厚さは種々検討した結果、写真の風合いを出すためには $160\text{ }\mu\text{m}$ 以上が必要で、好ましくは $180\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。 $160\text{ }\mu\text{m}$ より薄いと印字部分がうねり状になりやすく印字品質が低下することがある。

【0035】インク吸収層の乾燥膜厚は一般に被膜の空隙率や要求される空隙量により決まるが、本発明のインクジェット記録用紙では $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが必要である。 $5\text{ }\mu\text{m}$ より小ないと、光沢性や最高濃度が低くなることがあり、 $20\text{ }\mu\text{m}$ より大きくすると、空隙層の塗布後の乾燥時に皮膜が収縮する過程で、皮膜のクラックが発生しやすくなり、光沢性や平面性が劣化したり、また、乾燥膜厚を上げるためには塗布量を多くすることが必要で、乾燥負荷が大きくなり生産性が悪くなるという欠点がある。

【0036】本発明においては、支持体上に親水性バインダーと無機微粒子を含有する空隙層をインク吸収層として少なくとも1層有するものである。

【0037】上記無機微粒子としては、低屈折率で粒径の小さな無機微粒子が好ましく、例えば、シリカ、コロイダルシリカ、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、ベーマイト水酸化アルミニウムまたはその水和物等が上げられるが、好ましくはシリカである。

【0038】シリカ微粒子は製造法により気相法と湿式法に大別され、気相法微粒子シリカとしてはハロゲン化珪素の高温での気相法加水分解による方法、およびケイ砂とコークスを電気炉でアーク法により加熱還元気化しこれを空気酸化する方法が知られている。また、湿式法シリカとしては珪酸塩の酸分解により活性シリカを生成した後、適度に重合させて凝集・沈殿させて得られる。

【0039】本発明においてはシリカ微粉末の中でも、

特に気相法により合成された無水シリカを用いることにより、特に高い空隙率と強い皮膜強度が得られる点で好ましい。

【0040】上記無機微粒子の平均粒径は、光沢性、インク吸収性から、 $100\text{ nm}$ 以下であることが必要で、 $30\text{ nm}$ 以下であることが好ましい。

【0041】無機微粒子が気相法シリカである場合には1次粒子の平均粒径が $3\text{ }\sim 30\text{ nm}$ であり、特に $6\text{ }\sim 20\text{ nm}$ が最も好ましい。気相法シリカは塗布液中で2次凝集してより大きな粒子を形成することができるが、この場合、2次凝集粒子の平均粒径は $30\text{ }\sim 100\text{ nm}$ が好ましい。

【0042】上記において無機微粒子の平均粒径は、粒子そのものあるいは空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、 $100$ 個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒径はその投影面積に等しい円を仮定したときのその直径で表したものである。

【0043】本発明の記録用紙において、上記無機微粒子と組み合わせて用いられる親水性バインダーとしては、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリアルキレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ゼラチン、ヒドロキシルエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ブルラン、カゼイン、デキストラン等を用いることができるが、インクが含有する高沸点有機溶媒や水に対する膨潤性や溶解性が低い親水性バインダーを使用するのが印字直後の皮膜強度の点から好ましい。

【0044】本発明では特にポリビニルアルコールまたはその誘導体が好ましく、中でも平均重合度が $1000$ 以上、最も好ましくは平均重合度が $2000$ 以上のポリビニルアルコールまたはその誘導体である。また、ケン化度は $70\text{ }\sim 100\%$ が好ましく、特に $80\text{ }\sim 100\%$ が最も好ましい。

【0045】上記親水性バインダーは2種以上併用することもできるが、この場合であってもポリビニルアルコールまたはその誘導体を少なくとも $50$ 重量%以上含有しているのが好ましい。

【0046】上記ポリビニルアルコール誘導体としては、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコールまたはノニオン変性ポリビニルアルコールが上げられる。

【0047】カチオン変性ポリビニルアルコールは、カチオン性基を有するエチレン性不飽和单量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0048】カチオン性基を有するエチレン性不飽和单量体としては、例えばトリメチル-（2-アクリルアミド-2、2-ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチル-（3-アクリルアミド-3、3-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、N-ビニルイ

ミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ヒドロキシルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチル-(メタクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド、N-(1,1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド等が挙げられる。

【0049】カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1~10モル%、好ましくは0.2~5モル%である。

【0050】カチオン変性ポリビニルアルコールの重合度は通常500~4000、好ましくは1000~4000が好ましい。

【0051】また、酢酸ビニル基のケン化度は通常60~100モル%、好ましくは70~99モル%である。

【0052】アニオン変性ポリビニルアルコールは例えば、特開平1-206088号公報に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号、および同63-307979号公報に記載されているような、ビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体、及び特開平7-285265号公報に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0053】また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号公報に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号公報に記載された疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

【0054】本発明の記録用紙の空隙層の親水性バインダーに対する無機微粒子の比率は重量比で3倍以上であることが、高い空隙率と高い皮膜強度を得る上で好ましい。3倍未満である場合には、空隙率が低下して十分なインク吸収容量が得られにくくなり、また、インクジェット記録後に、親水性バインダー中に残存する高沸点有機溶媒により皮膜の強度が低下しやすい。特に好ましい無機微粒子の親水性バインダーに対する比率は6以上である。

【0055】一方、空隙層の塗布後の乾燥時に皮膜が収縮する過程で、皮膜の剛性が高すぎるために、支持体表\*

8  
\* 面の微少なうねりや凹凸により局所的に皮膜に微小なクラックが入ることがあり、本発明インクジェット記録用紙の親水性バインダーに対する無機微粒子の比率の上限は、概ね8以下であることが好ましい。

【0056】本発明の記録用紙の空隙層中には前記親水性バインダーと架橋し得る硬膜剤を添加するのが空隙層の造膜性の改良、皮膜の耐水性、および印字後の皮膜強度を改善する点で好ましい。そのような硬膜剤としてはエポキシ基、エチレンイミノ基、活性ビニル基等を含有する有機硬膜剤、クロムミリバーン、ほう酸、あるいはほう砂等の無機硬膜剤が挙げられる。

【0057】親水性バインダーがポリビニルアルコールである場合には特に、分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ系硬膜剤、ほう酸またはその塩、ほう砂が好ましい。ほう酸としてはオルトほう酸だけでなく、メタほう酸や次ほう酸等も使用出来る。

【0058】上記硬膜剤の添加量は上記親水性バインダー1g当たり1~200mg、好ましくは2~100mgである。

【0059】本発明の記録用紙の空隙層中にはカチオン性ポリマー媒染剤を添加するのが、画像の耐水性や耐滲み性を改良する点から必要である。また、インク吸収層以外に支持体もインク吸収が可能で、かつ、支持体の厚みの大きい本発明の場合、インク中の染料をインク吸収層に媒染するという点から見ても好ましい。

【0060】本発明に用いられるカチオン性ポリマー媒染剤としては第1級~第3級アミノ基および第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマー媒染剤を用いることができるが、経時での変色や耐光性の劣化が少ないこと、染料の媒染能が充分高いことなどから、第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマー媒染剤が好ましい。

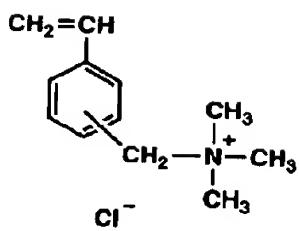
【0061】好ましいカチオン性ポリマー媒染剤は上記第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体やその他のモノマーとの共重合体または縮合体として得られる。

【0062】以下に好ましく用いられる第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの具体例を表す。

【0063】  
【化1】

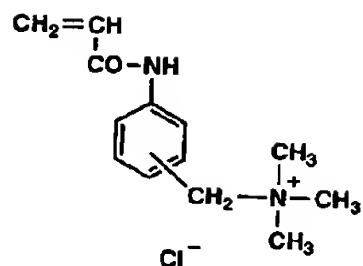
9

MA-1

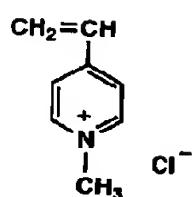


10

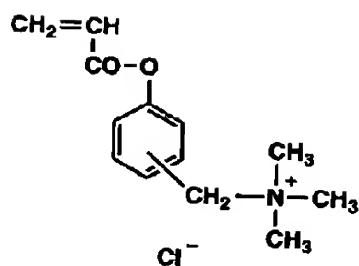
MA-2



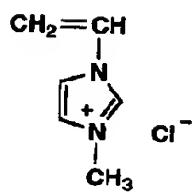
MA-3



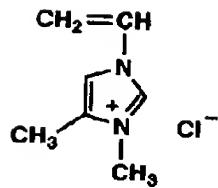
MA-4



MA-5



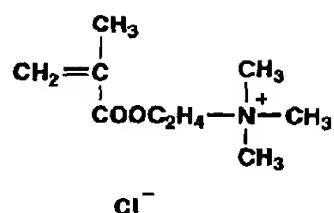
MA-6



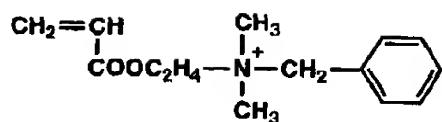
【0064】

【化2】

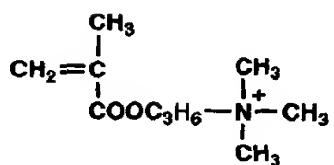
## MA-7



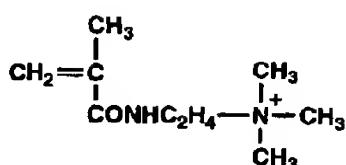
## MA-8



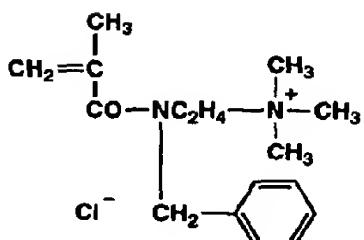
## MA-9



## MA-10



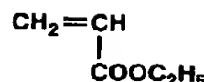
## MA-11



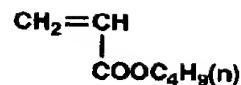
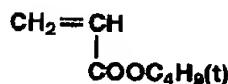
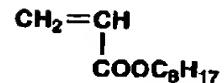
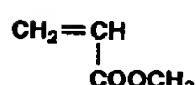
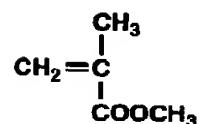
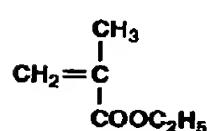
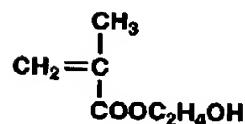
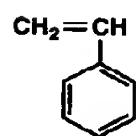
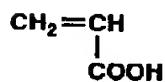
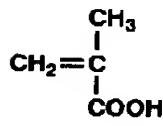
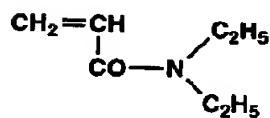
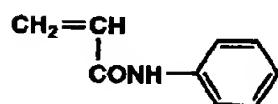
【0065】上記モノマーと共に重合し得るモノマーの具体例を以下に示す。

\* 【0066】  
\* 【化3】

13

**MB-1**

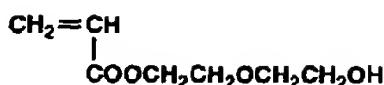
14

**MB-2****MB-3****MB-4****MB-5****MB-6****MB-7****MB-8****MB-9****MB-10****MB-11****MB-12****MB-13****MB-14**

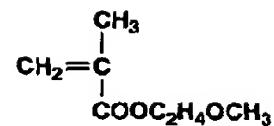
【0067】

【化4】

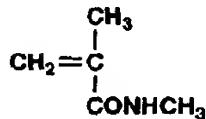
MB-15



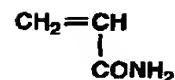
MB-16



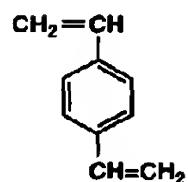
MB-17



MB-18



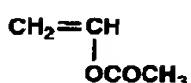
MB-19



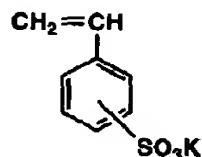
MB-20



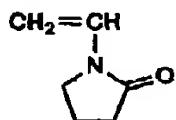
MB-21



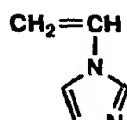
MB-22



MB-23



MB-24

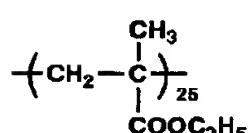
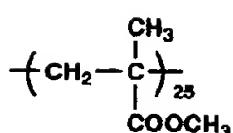
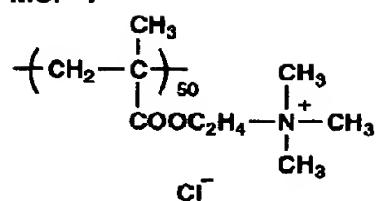


【0068】以下に好ましく用いられる第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマー媒染剤の具体例を示す。(数字はモノマーのモル百分率を示す) \*

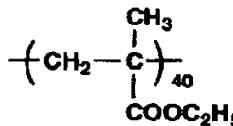
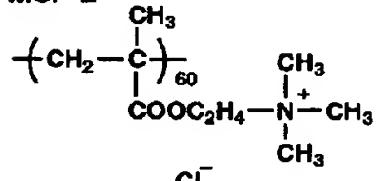
\* 【0069】

【化5】

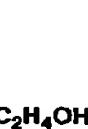
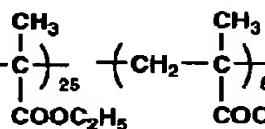
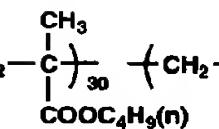
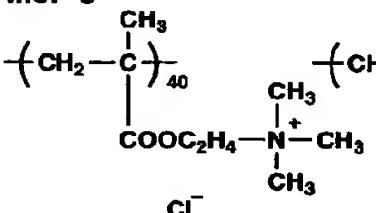
## Mor-1

平均分子量  $\approx 30,000$ 

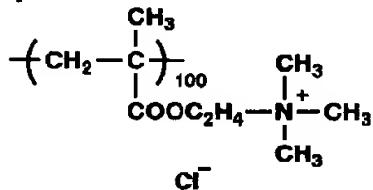
## Mor-2

平均分子量  $\approx 20,000$ 

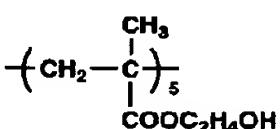
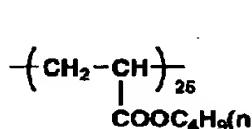
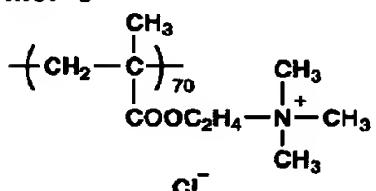
## Mor-3

平均分子量  $\approx 25,000$ 

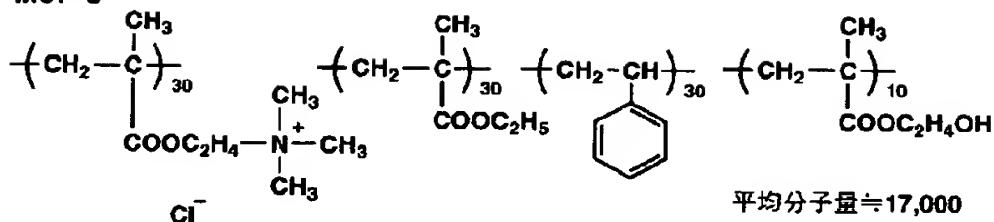
## Mor-4

平均分子量  $\approx 40,000$ 

## Mor-5

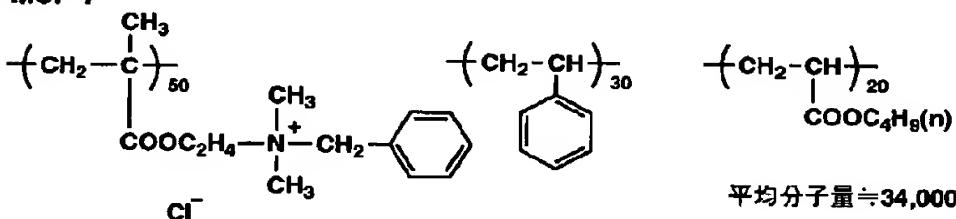
平均分子量  $\approx 48,000$

## Mor-6



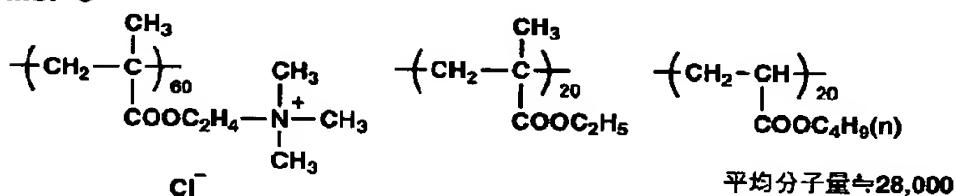
平均分子量=17,000

## Mor-7



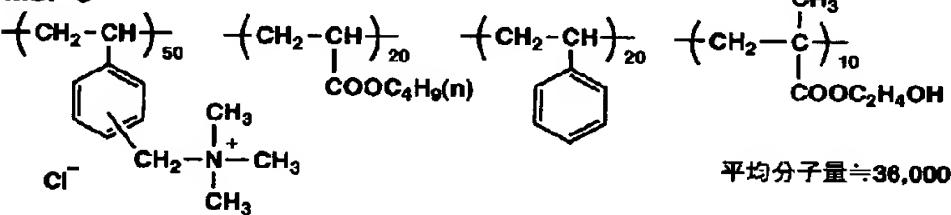
平均分子量=34,000

## Mor-8



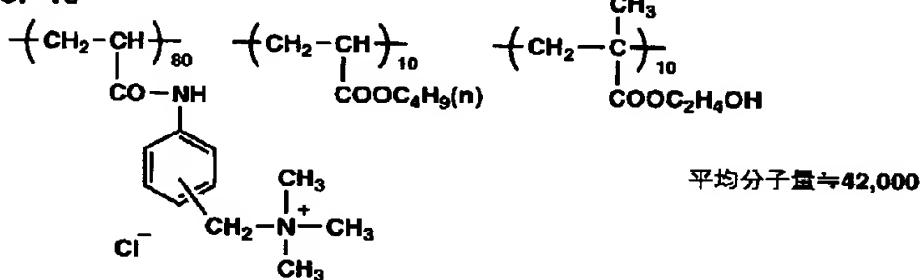
平均分子量=28,000

## Mor-9



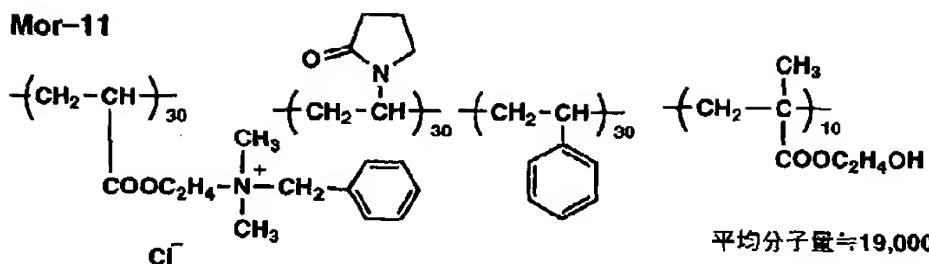
平均分子量=36,000

## Mor-10

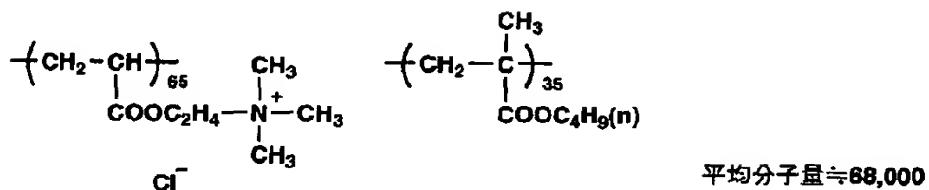


平均分子量=42,000

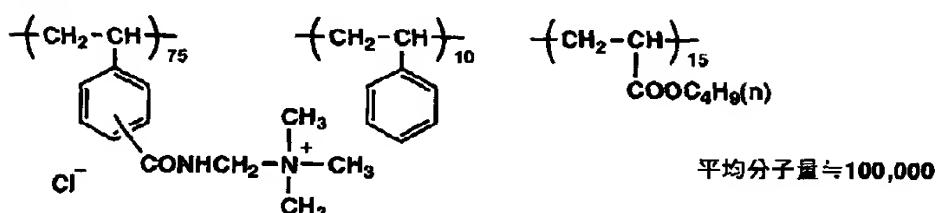
## Mor-11



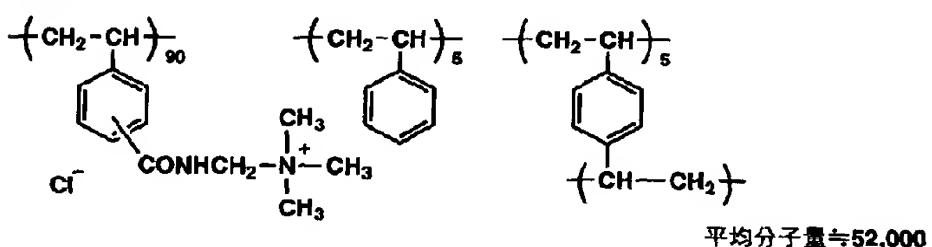
## Mor-12



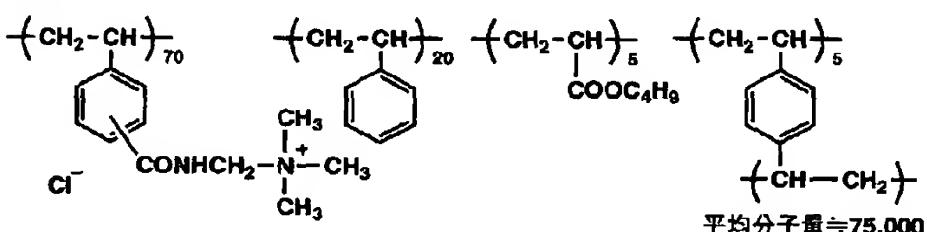
## Mor-13



## Mor-14



## Mor-15



【0072】カチオン媒染剤は水溶性のポリマー媒染剤であることも、また、乳化重合で合成されたラテックス粒子であることもできるが、本発明の場合には水溶性のポリマー媒染剤が好ましい。

【0073】水溶性カチオン媒染剤の中でも、平均分子量が5万以下であるカチオン媒染剤が、無機微粒子と凝集が少ないためにカチオンサイトが効果的に耐水性や耐湿性の改良に寄与し、また、光沢性が劣化しにくい為に好ましい。

【0074】好ましい平均分子量は3万以下である。平 50

均分子量の下限は特に制約はないが耐水性や耐湿性の観点より大凡2000以上である。

【0075】ここで平均分子量は数平均分子量のことであり、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーから求めたポリスチレン換算値を言う。

【0076】本発明において上記媒染剤の使用量はインク吸收層中に使用する親水性バインダーに対し重量比で0.5倍以上である。0.5倍未満であるとき、インク吸收層から吸收性支持体へのインクのしみだしが生じた際に、染料を媒染する能力が不十分なため、支持体への

染料の拡散を招く。このため特に厚みの大きい支持体において好ましい最高濃度が得られなくなってしまう。

【0077】その上、耐水性の観点からも染料が分配されるカチオン性ポリマー媒染剤と親水性バインダーの比率が重要で、この比が0.5以上でなければ十分な耐水性が得られない。

【0078】更に、0.5倍未満の時は光沢が満足に得にくいという問題点もある。最も好ましいカチオン媒染剤/親水性バインダーの比は0.6~2.0である。

【0079】また、上記媒染剤の使用量の上限は特に規定されないが、空隙容量を確保し、また無用なカールを抑制する点から3g/m<sup>2</sup>以下が好ましい。

【0080】本発明のインクジェット記録用紙のインク受容性層側の任意の層中には、必要に応じて各種の添加剤を含有させることができる。

【0081】例えば、特開昭57-74193号公報、同57-87988号公報及び同62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号公報、同57-87989号公報、同60-72785号公報、同61-146591号公報、特開平1-95091号公報及び同3-13376号公報等に記載されている退色防止剤、アニオン、カチオンまたはノニオンの各種界面活性剤、特開昭59-42993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公報および特開平4-219266号公報等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、酢酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤、消泡剤、ジエチレングリコール等の潤滑剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マット剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0082】本発明の記録用紙をインクジェット用記録用紙として使用する場合には、インク吸収層における空隙層の空隙容量として記録用紙1m<sup>2</sup>当たり5~15m<sup>1</sup>になる範囲に調整されることが好ましい。

【0083】空隙容量とは、空隙層の乾燥膜厚から空隙層中のバインダーや各種の充填剤等の固形分の容量の総量を差し引いた値である。例えば、無機微粒子（比重2.0）6g/m<sup>2</sup>と親水性バインダー（比重1.0）1g/m<sup>2</sup>、カチオン性ポリマー媒染剤（比重1.0）1g/m<sup>2</sup>からなる空隙層が、乾燥膜厚10μmであるときその空隙容量は下式の様にして5m<sup>1</sup>/m<sup>2</sup>と求められる。

【0084】 $10 - (6 \div 2.0) - (1 \div 1.0) - (1 \div 1.0) = 5$

本発明の記録用紙は、前記した空隙層を有する記録層を2層以上有していても良く、この場合、2層以上の空隙層の無機微粒子の親水性バインダーに対する比率はお互いに異なっていてもよい。

【0085】また、上記空隙層以外に、空隙を有さず、

インクに対して膨潤性の層を有していても良い。

【0086】このような膨潤層は空隙層の下層（支持体に近い側）あるいは空隙層の上層（支持体から離れた側）に設けても良く、更には空隙層が2層以上有する場合には空隙層の間に設けられても良い。かかる膨潤性層には通常親水性バインダーが用いられ、ここに用いられる親水性バインダーの例としては、前記空隙層に用いられる親水性バインダーが挙げられる。

【0087】本発明の記録用紙のインク吸収性層を有する側と支持体に対して反対側には、カール防止や印字直後に重ね合わせた際のくつきやインク転写を更に向上させるために種々の種類のバック層を設けることが好ましい。

【0088】バック層の構成は支持体の種類や厚み、インク吸収性層の構成や厚みによっても変わるが一般には親水性バインダーや疎水性バインダーが用いられる。バック層の厚みは通常は0.1~10μmの範囲である。

【0089】また、バック層には他の記録用紙とのくつき防止、筆記性改良、さらにはインクジェット記録装置内での搬送性改良のために表面を粗面化できる。この目的で好ましく用いられるのは粒径が2~20μmの有機または無機の微粒子である。

【0090】以上の構成からなる本発明の記録用紙は例えば以下の方法によって得ることが出来る。まず、前記の空隙層形成用の材料を適当な溶媒、例えば水、アルコールあるいは各種有機溶媒に添加して塗布液を調製し、これを前記吸水性支持体に塗布し、乾燥させて空隙層とする。

【0091】上記空隙層を支持体上に塗布する方法は公知の方法から適宜選択して行うことが出来る。塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2,681,294号公報記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0092】塗布後の乾燥はいったん冷却して塗布液の粘度を増大させるかゲル化させてから温風を吹き付けて乾燥させるのが好ましい。

【0093】塗布液温度は通常25~60℃であり、30~50℃が好ましい。冷却は塗布後の膜面温度が20℃以下、好ましく5~15℃になるようにするのが好ましく、その後の乾燥は20~60℃の風を吹き付けて乾燥するのが均一な膜面を得る点から好ましい。

【0094】塗布する湿潤膜厚は目的とする乾燥膜厚によって変わるが、概ね50~300μm、好ましくは70~250μm、塗布速度は乾燥能力に大きく依存するが概ね20~200m/分である。乾燥時間は概ね2~10分である。

【0095】本発明のインクジェット記録用紙におけるインク記録面側の塗布固形分の量は概ね5~40g/m<sup>2</sup>

<sup>2</sup>が好ましく、10~30 g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0096】次に本発明の記録用紙をインクジェット記録用紙として使用する場合の水性インクについて以下に説明する。

【0097】水性インクは、通常は水溶性染料及び液媒体、その他の添加剤から成る記録液体である。水溶性染料としてはインクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料が使用できるが直接染料、または酸性染料が好ましい。

【0098】水性インクの溶媒は水を主体としてなるが、インク液が乾燥した際に染料が析出してノズル先端やインク供給経路での目詰まりを防止するために、通常沸点が約120°C以上で室温で液状の高沸点有機溶媒が使用される。高沸点有機溶媒は水が蒸発した際に染料などの固形成分が析出して粗大析出物の発生を防止する作用を持つために水よりも低い蒸気圧を有することが要求される一方、水に対して混和性が高い必要がある。

【0099】そのような目的で高沸点の有機溶媒が通常多く使用されるが、具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコール（平均分子量が約300以下）等のアルコール類が挙げられる。また、上記した以外にも、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等も使用できる。

【0100】これらの多くの高沸点有機溶媒の中でも、ジエチレングリコール、トリエタノールアミンやグリセリン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの多価アルコールの低級アルキルエーテル等は好ましいものである。

【0101】水性インクが含有するその他の添加剤としては、例えばpH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防錆剤、等が挙げられる。

【0102】水性インク液は記録用紙に対する濡れ性を良好にするため及びインクジェットノズルからの吐出を安定化させる目的で、25°Cにおいて、25~50 dyne/cm、好ましくは28~40 dyne/cmの範囲内の表面張力を有するのが好ましい。

【0103】また、水性インクの粘度は通常25°Cにおいて2~8 cP、好ましくは2.5~5 cPである。\*

\*【0104】水性インクのpHは通常4~10の範囲である。

【0105】インクノズルから吐出される最小インク液滴としては1~30×10<sup>-3</sup>nlの容量の場合、記録紙上で約20~60 μmの直径の最小ドット径が得られるので好ましい。このようなドット径で印字されたカラープリントは高画質画像を与える。好ましくは2~20×10<sup>-3</sup>nlの容積を有する液滴が最小液滴として吐出される場合である。

10 【0106】また、前記水性インクが、少なくともマゼンタおよびシアンについて、各々濃度が2倍以上異なる2種類のインクで記録する方式において、ハイライト部では低濃度のインクが使用するためにドットの識別がしにくくなるが、本発明はかかる記録方式を採用した場合も適用できる。

【0107】インクジェット記録方法において、記録方法としては、従来公知の各種の方式を用いることができ、その詳細はたとえば、インクジェット記録技術の動向（中村孝一編、平成7年3月31日、日本科学情報株式会社発行）に記載されている。

【0108】以上、本発明の記録用紙をインクジェット用の記録用紙として説明してきたが、本発明の記録用紙は、インクジェット記録以外にも、感熱転写方式（熱溶融性のインクを含有する記録材料をインクシート支持体側から加熱して溶融させて記録させるいわゆる溶融型熱転写方式、および昇華型染料と高軟化性樹脂からなる記録材料溶融型熱転写方式と同様にして加熱して記録するいわゆる昇華型熱転写方式）用の記録用紙および電子写真方式等の記録用紙にも適用できる。

30 【0109】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0110】〈記録用紙-1（比較例）〉原料パルプとしては、フリーネス（C. S. F）350mlのLBKP100重量部を使用し、填料としてカオリン（土屋カオリン）を10重量部加え、更にサイズ剤として強化ロジンサイズ剤（コロバールCS、星光化学工業（株）製）0.15重量部、硫酸バンド1重量部を添加して抄紙機により抄紙して坪量160 g/m<sup>2</sup>、膜厚180 μmの支持体-1を得た。

【0111】次に以下の塗布液-1を調整し、湿潤膜厚が80 μmになるようにして塗布した。乾燥条件は皮膜温度が15°C以下になるように30秒以内に急速に冷却し50°Cの風で3分間乾燥させて記録用紙-1（比較例）とした。このようにして形成される空隙層の乾燥膜厚は15 μmであった。

【0112】以下に塗布液-1の組成を記した（添加量は塗布液1 L当たりの量で示す）。

【0113】

27

下記微粒子シリカ分散液 (1)	450ml
下記カチオン性ポリマー (2)	4g
エタノール	35ml
n-ブロパノール	10ml
酢酸エチル	5ml
ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製PVA203)	0.1g
ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製PVA235)	1.2g
ホウ酸	2.0g
ホウ砂	1.0g

微粒子シリカ分散液 (1) : 日本エロジル株式会社製

\* る。

エロジル200 (平均1次粒径12nm) 気相法シリ

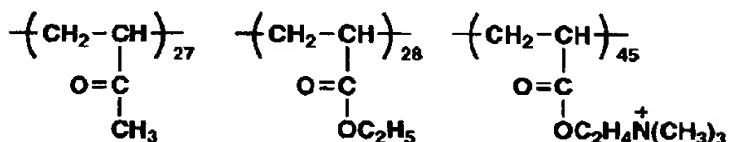
【0114】

カ)の80gを純水400ml中に添加し乳化分散機で

【化8】

20分間分散した後全量を純水で450mlに仕上げ \*

カチオン性ポリマー(2) 平均分子量10000

Cl<sup>-</sup>

【0115】(記録用紙-2(本発明)) 次に、記録用紙-1において塗布液-1を塗布液-2に変更した以外は全く同様にして記録用紙-2(本発明)を得た。空隙※

※層の乾燥膜厚は15μmであった。

【0116】

塗布液-2

前記微粒子シリカ分散液 (1)	450ml
前記カチオン性ポリマー (2)	8g
エタノール	35ml
n-ブロパノール	10ml
酢酸エチル	5ml
ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製PVA203)	0.1g
ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製PVA235)	1.2g
ホウ酸	2.0g
ホウ砂	1.0g

〈記録用紙-3(比較例)〉記録用紙-1において、塗布液-1を塗布液-3に変更した以外は全く同様にして

★7μmであった。

【0117】

記録用紙-3(比較例)を得た。空隙層の乾燥膜厚は1★

塗布液-3

前記微粒子シリカ分散液 (1)	450ml
前記カチオン性ポリマー (2)	8g
エタノール	35ml
n-ブロパノール	10ml
酢酸エチル	5ml
ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製PVA203)	0.1g
ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製PVA235)	2.4g
ホウ酸	2.0g
ホウ砂	1.0g

〈記録用紙-4(本発明)〉記録用紙-1において、塗布液-1を塗布液-4に変更した以外は全く同様にして

記録用紙-4(本発明)を得た。空隙層の乾燥膜厚は1

50 7μmであった。

## 【0118】

## 塗布液-4

前記微粒子シリカ分散液(1)	4 5 0 m l
前記カチオン性ポリマー(2)	1 6 g
エタノール	3 5 m l
n-プロパノール	1 0 m l
酢酸エチル	5 m l
ポリビニルアルコール(株式会社クラレ製PVA203)	0. 1 g
ポリビニルアルコール(株式会社クラレ製PVA235)	2 4 g
ホウ酸	2. 0 g
ホウ砂	1. 0 g

〈記録用紙-5(比較例)〉支持体-1と同様に抄造した坪量80g/m<sup>2</sup>、厚さ90μmの支持体-2を準備し、記録用紙-2の支持体-1を支持体-2に変更した以外は全く同様にして記録用紙-5(比較例)を得た。

【0119】〈記録用紙-6(比較例)〉記録用紙-2と全く同様にして湿潤膜厚を120μmとし、記録用紙-6(比較例)を得た。空隙層の乾燥膜厚は23μmであった。

【0120】〈記録用紙-7(比較例)〉記録用紙-2と全く同様にして湿潤膜厚を20μmとし、記録用紙-7(比較例)を得た。空隙層の乾燥膜厚は4μmであった。

【0121】〈記録用紙-8(比較例)〉塗布液-2に用いた微粒子シリカ分散液(1)を、下記微粒子シリカ分散液(2)に変更した以外は記録用紙-2と全く同様にして記録用紙-8(比較例)を得た。空隙層の乾燥膜厚は15μmであった。

【0122】微粒子シリカ分離液(2):日本アエロジル株式会社製アエロジル200(平均1次粒径1.2nm気相法シリカ)の80gを純水400m l中に添加し乳化分散機で3分間分散した後全量を純水で450m lに仕上げる。

【0123】〈記録用紙-9(本発明)〉塗布液-2においてホウ酸とホウ砂を添加しない以外は記録用紙-2と全く同様にして記録用紙-9(本発明)を得た。空隙層の乾燥膜厚は15μmであった。

## 【0124】測定

それぞれ記録用紙の断面を電子顕微鏡で観察し、得られた画像から画像解析ソフトによって2次粒子径を算出した。測定結果は表1に併記した。

## 【0125】評価

得られた記録用紙について以下の項目について評価した。

## 【0126】(1) 最高濃度

セイコーエプソン株式会社製インクジェットプリンターMJ-5000Cを用い、イエロー、マゼンタおよびシ\*

\*アンのベタ印字を行い、反射濃度をそれぞれ青、緑、赤の単色光にて測定した。

## 【0127】(2) 耐水性

上記のベタ印字部を純水中に24時間浸漬し、水洗後乾燥したときの反射濃度をそれぞれ青、緑、赤の単色光にて測定した。

## 【0128】(3) 初期インク吸収性

J. T A P P I 紙パルプ試験方法 N o. 5 1 - 8 7  
20 紙及び板紙の液体吸収性試験方法(ブリストー法)に記載された方法で、接触時間が0.5秒における液体転移量(m l / m<sup>2</sup>)を測定した。用いたインクはC. I. Acid Red 52の2%水溶液である。

## 【0129】(4) 光沢度

日本電色工業株式会社製変角光度計(VGS-101D P)で75度鏡面光沢を測定した。

## 【0130】(5) クラック

印字前の記録用紙表面を観察し、クラックの程度を下記基準で判定した。品質上問題にならないのはA及びBである。

【0131】A: クラックは全く見つからない。

【0132】B: 微細なクラックが拡大鏡により観察できるが、肉眼で見る限り美観に問題ない。

【0133】C: クラックが肉眼で散見できる。

【0134】D: 肉眼でわかるクラックが記録用紙全面に観察される。

## 【0135】(6) 印字後のうねり

うねりは印字後の記録用紙表面を肉眼により下記基準で判定した。品質上問題にならないのはA及びBである。

【0136】A: うねりは判らず、美観を損なわない。

【0137】B: うねりは小さく、美観を損なうことはない。

【0138】C: うねりは大きく、美観を損なう。

【0139】表1に評価結果を記す。

## 【0140】

## 【表1】

記録用紙	2次粒子径 (nm)	最高濃度			耐水性			初期インク 吸収性	光沢度	クラック	うねり
		Y	M	C	Y	M	C				
記録用紙-1 (比較例)	85	1.80	1.82	2.04	1.85	1.42	1.83	6.6	40	A	A
記録用紙-2 (本発明)	80	1.84	2.00	2.15	1.80	1.82	2.07	6.5	55	A	A
記録用紙-3 (比較例)	90	1.82	2.02	2.16	1.72	1.69	1.99	4.8	50	A	A
記録用紙-4 (本発明)	85	1.83	2.02	2.16	1.81	1.86	2.10	5.0	65	A	A
記録用紙-5 (比較例)	80	1.84	1.99	2.17	1.80	1.83	2.08	6.5	50	A	C
記録用紙-6 (比較例)	80	1.85	2.01	2.15	1.82	1.88	2.08	6.5	40	D	A
記録用紙-7 (比較例)	80	1.27	1.33	1.21	0.83	0.76	0.92	7.0	20	A	A
記録用紙-8 (比較例)	120	1.65	1.79	1.88	1.60	1.71	1.86	6.7	25	C	A
記録用紙-9 (本発明)	80	1.83	2.01	2.13	1.82	1.83	2.07	6.5	55	B	A

【0141】以上の結果から、写真調の美観を損なうことなく、インク吸収性と耐水性に優れるインクジェット記録用紙を提供することが可能となった。

【0142】

\* 【発明の効果】高画質で写真的風合いが得られ、インク吸収性と耐水性に優れるインクジェット記録用紙を提供することが可能となった。

\*